This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

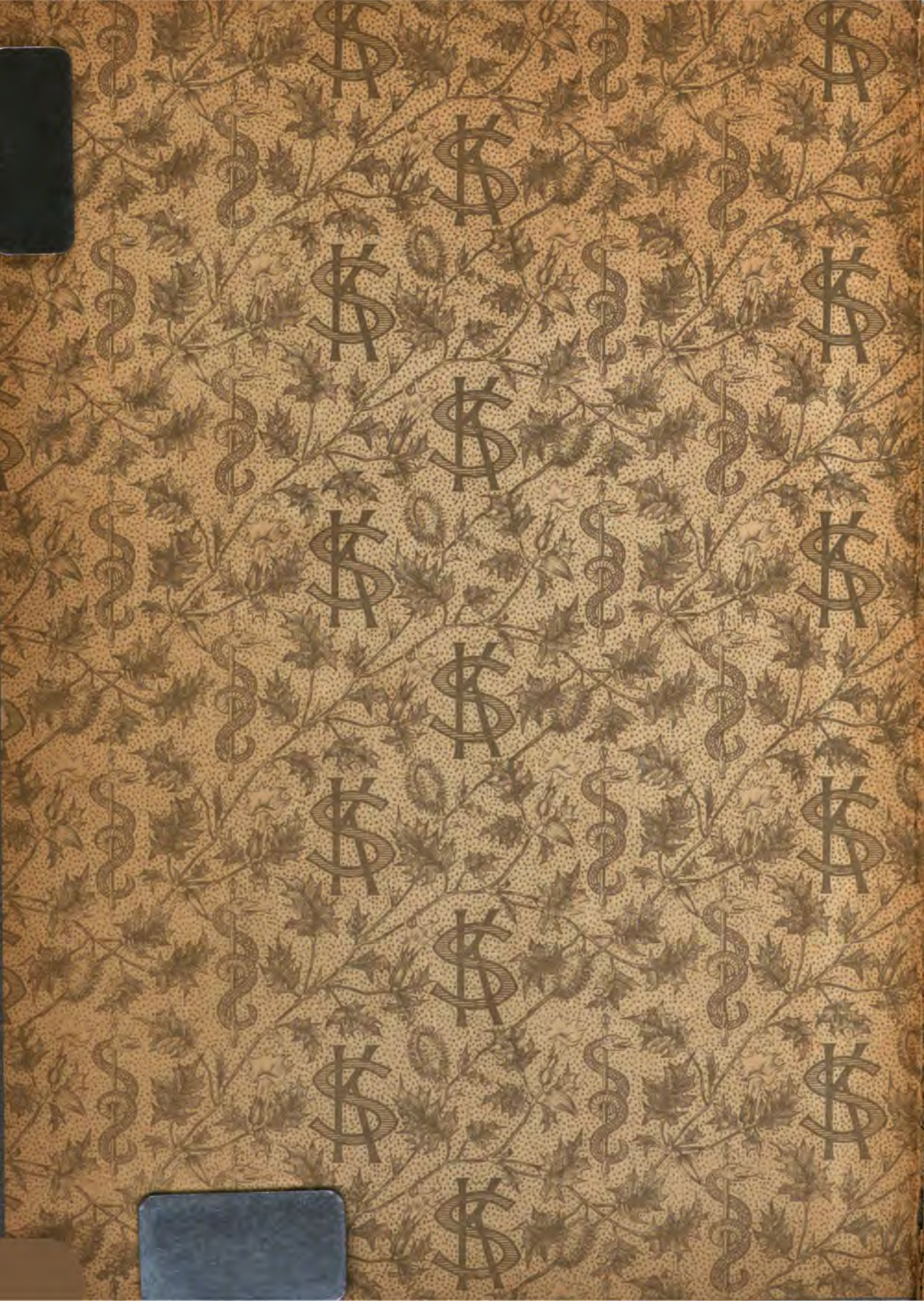
COUNTWAY LIBRARY
HC 1QGV H

Roehmann

Anleitung zum chemischen Arbeiten für Mediciner

Zweite Auflage

Verlag von S. Karger in Berlin



In meinem Verlage sind erschienen:

Grundriss der pathologischen Anatomie.

Für Studierende und Ärzte. Von Prof. Dr. **R. Langerhans,** Prosektor am städt. Krankenhaus Moabit, früher Assistent am Kgl. Pathol. Institut (Geh.-R. Prof. Dr. Virchow) der Universität Berlin. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 231 Abbildungen. Lex. 8°. Geb. M. 14,—.

Centralbl. f. d. Grenzgeb. d. Med. u. Chir.: — Das L.'sche Buch ist von seinen beiden ersten Auflagen her so gut bekannt, seine Vorzüge so anerkannt, dass es nichts weniger als notwendig ist, hier dieselben weitläufig auseinanderzusetzen. Der Verf. hat sich das Buch noch immer nicht genug sein lassen, an allen Ecken und Enden bemerkt man verbessernde Arbeit. Hier sind es Zusätze, dort Abbildungen, die eingeschoben sind. —

Corr.-Blatt für Schweizer Ärzte: — — — Neben dem angenehmen, leicht leserlichen Drucke zeichnet sich dieser Grundriss durch die von Anfang an bis zu Ende streng beobachtete und sehr belehrende Systematik aus. Die Figuren, obwohl nicht farbig, sind, wie auch die schematischen Darstellungen, recht demonstrativ.

Compendium der Physiologie des Menschen.

Für Studierende und Ärzte. Von Prof. Dr. **Paul Schultz,** Assistent am Kgl. Physiolog. Institut der Universität Berlin. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 47 Abbildungen im Text und einer lithogr. Tafel. Geb. M. 6,80.

Berl. klin. Wochenschr.: — — — dass Verf. mit seinem Buche eine Lücke ausgefüllt hat. Und das hat er insofern, als es kürzer wie die Lehrbücher, doch den Fehler fast aller Compendien, zusammenhanglose Tatsachen zu geben, zu vermeiden weiss. Ueberall sind die den Erscheinungen zu Grunde liegenden physikalischen Gesetze hervorgehoben.

Compendium der anorganischen und organischen Chemie.

Von Dr. phil. **Fritz Lehmann,** Assistent im I. Chem. Laboratorium der Universität Berlin. 2 Teile. I. Anorganische Chemie. Geb. M. 4,—. — II. Organische Chemie. Geb. M. 2,50.

Der sachliche Umfang dieser Kompendien erstreckt sich ungefähr auf das Gebiet, wie es Herr Geh. Rat Prof. E. Fischer in seinem Kolleg vorzutragen pflegt. Als **Anhang** im anorganischen Teil sind alphabetisch eine Besprechung der wichtigsten chemisch-technischen Vorgänge, ferner der Hauptgruppen der anorganischen Chemie, sowie Definitionen gebräuchlicher termini technici angefügt. Tabellen sollen eine leichte Uebersicht über die wichtigsten anorganischen Verbindungen und ihre wesentlichen Eigenschaften ermöglichen.

Im organischen Teil ist eine Terminologie und Gruppencharakteristik hinzugefügt, die zur bequemen Orientierung auf den wichtigsten Gebieten der organischen Chemie dienen soll.

Prof. Dr. R. Kobert
Rostock i. M.

Belegs-Exemplar.

Anleitung

zum

chemischen Arbeiten

für Mediciner.

Von

Dr. F. Röhmann,

ausserordentlicher Professor an der Universität Breslau.

Zweite Auflage.

Mit 32 Abbildungen im Text.

Berlin 1904.

VERLAG VON S. KARGER.

Karlstrasse 15.

Überreicht von der Verlagshandlung.

Alle Rechte vorbehalten.

Druck von LEONHARD SIMION NF. in Berlin SW. 48.

Vorwort zur ersten Auflage.

Das vorliegende Werkchen soll den Studirenden der Medicin in die praktische Chemie einführen.

Bei der Bearbeitung desselben wurde von der Annahme ausgegangen, dass die chemischen Uebungen der Anfänger in Cursen stattfinden. Es sind deswegen, im physiologisch-chemischen Theile, in erster Linie solche Methoden berücksichtigt worden, welche zu ihrer Ausführung nicht lange Zeit und keine complicirten oder kostspieligen Apparate erfordern. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass eine gewisse Anzahl Studirender den Wunsch hat, die in einem ersten Cursus erworbenen elementaren Kenntnisse zu erweitern, fanden auch eine Reihe von Methoden Aufnahme, welche sich in Cursen nicht gut durchführen lassen, die aber doch von hervorragend praktischem oder wissenschaftlichem Interesse sind und dem Geübteren keine wesentlichen Schwierigkeiten bereiten. Hierdurch wurde es zugleich möglich, dem Studirenden die wichtigsten physiologisch-chemischen Untersuchungsmethoden mit grösserer Vollständigkeit vorzuführen.

Für den anorganischen Theil wurden unter Anderem die bekannten Anleitungen zur qualitativen chemischen Analyse von Fresenius, Städeler-Kolbe, Medicus und Hlasiwetz-Weselsky benutzt, sowie besonders in Bezug auf die äussere Form C. Fr. W. Krukenberg's Grundriss der med.-chem. Analyse. Die Tabellen für die Reactionen der Metalle entsprechen im Wesentlichen denjenigen, welche seit Jahren im Laboratorium von A. W. Hofmann in Berlin in Gebrauch sind.

Im physiologisch-chemischen Theil sind die Quellen meist direct angegeben. Eine Anzahl von Citaten verweist auf Methoden, die aus dem einen oder anderen Grunde nicht in die vorliegende Anleitung mitaufgenommen sind, deren Erwähnung aber an dem betreffenden Orte wünschenswerth erschien.

Breslau im Januar 1890. **F. Röhmann.**

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zweite Auflage zeigt gegenüber der ersten eine Reihe von Veränderungen.

Im ersten Teil wurden auf den Tabellen die Reactionen der „Basen“ und „Säuren“ als Ionenreactionen dargestellt. Bei ihrer Benutzung empfehle ich das chemische Practicum von R. Abegg und W. Herz (Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht) zu Rathe zu ziehen.

Die Anlage des physiologisch-chemischen Theils blieb im grossen Ganzen dieselbe, doch wurden die meisten Kapitel einer gründlichen Umarbeitung unterzogen, eine Anzahl von Methoden wurde ausgeschaltet, andere wurden neu eingefügt. Auf die Wiedergabe der Tabellen, welche nicht in unmittelbarer Beziehung zu den Arbeitsmethoden standen, wurde verzichtet. An Stelle der Lichtdruckbilder traten Abbildungen durch Autotypie im Text. Die farbige Tafel mit den Absorptionsspectren des Blutfarbstoffs und seiner Derivate wurde durch eine in den Text gedruckte ersetzt.

In der vorliegenden Form, so hoffe ich, wird dieses Büchlein den Medicinern nicht nur während, sondern auch noch nach ihrer Studienzeit ein zuverlässiger Rathgeber bei physiologisch-chemischen Untersuchungen sein. In diesem Sinne wurde die Anleitung als eine Anleitung für Mediciner, nicht wie in der ersten Auflage als eine für Studirende der Medicin bezeichnet.

Breslau im April 1904. **F. Röhmann.**

Inhalt.

Erster Theil: Qualitative anorganische Analyse. Seite

Einleitung 1

I. Reactionen der Kationenbildner.

A. Reactionen der Kationen 2

B. Reactionen auf trocknem Wege 10

II. Trennung der Kationenbildner 13

III. Untersuchung auf Anionenbildner 19

Zweiter Teil: Physiologisch-chemische Untersuchungsmethoden.

I. Monosaccharide.

Zuckerreactionen 23

Reactionen auf Pentosen und Pentosane 25

Bestimmung des Drehungsvermögens eines Zuckers 25

Bestimmung der Menge des Traubenzuckers:

a) Polarisation 27

b) Titrirung mit Fehling'scher Lösung 28

c) Wägung des reducirten Kupfers nach F. Allihn 29

d) Bestimmung des Traubenzuckers mit Th. Lohnsteins Gährungssaccharometer 33

II. Disaccharide.

Rohrzucker 34

Maltose 35

Lactose 35

III. Polysaccharide.

Stärke:

Verzuckerung durch Säuren und Diastase 36

Darstellung von Maltose 37

Speichel 37

IV. Fette.

Acroleinreaction 38

Schmelzpunkt 38

Säurezahl 38

Verseifungszahl 38

Jodzahl 39

V. Bestandteile des Eigelbs.

Vitellin 41

Fett und Lecithin 41

Trennung der Fettsäuren 41

Glycerinphosphorsäure 42

Cholin 42

VI. Eiweiss. Seite

Prüfung auf Stickstoff 43
Prüfung auf Schwefel 43
Bestimmung des Schwefels nach v. Asbóth-Düring 43
Nachweis und Bestimmung des Phosphors nach A. Neumann 43
Eiweissreactionen 45
Quantitative Bestimmung des Eiweisses 46

VII. Der Magensaft und seine Wirkungen.

1. Wirkung von Pepsin bei Gegenwart von Salzsäure auf Eiweiss:
   Versuch nach E. Brücke 48
   Grützners Versuch 48
   Produkte der Pepsinverdauung 49
2. Die Säuren des Mageninhalts:
   Untersuchung auf Salzsäure 50
   Untersuchung auf Milchsäure 51
   Bestimmung der Acidität 51

VIII. Die Wirkungen des Pancreas.

1. Diastase und Maltase 52
2. Steapsin 52
3. Trypsin 52

IX. Producte der Eiweissfäulniss 55

X. Leber und Galle:

1. Glycogen 59
2. Der Zucker der Leber:
   a) Nachweis 59
   b) Bestimmung 60
3. Gallensäuren:
   a) Pettenkofersche Reaction 60
   b) Krystallisirte Galle 60
   c) Glycocholsäure 60
   d) Cholsäure 60
   e) Darstellung von Taurin und Glycocoll 61
4. Gallenfarbstoffe:
   Reactionen 62
   Darstellung von Bilirubin und Cholestearin 62
   Hydrobilirubin und Urobilin 63

XI. Blut.

1. Die Eiweisskörper des Blutes und ihre Beziehung zur Gerinnung . . 65
2. Der Farbstoff der roten Blutkörperchen:
   a) Bestimmung des Eisens im Blut 67
   b) Darstellung von Oxyhämoglobin 68
   c) Spectroscopisches Verhalten des Blutfarbstoffes und seiner Zersetzungsprodukte 69
      Darstellung von Hämin nach Mörner 71
      Darstellung von Hämatoporphyrin nach M. Nencki u. J. Zaleski . . 72

XII. Muskel.

1. Reaction 73
2. Eiweissstoffe 73
3. Nachweis und Bestimmung des Glycogens nach Cl. Bernard-Pflüger . . 74
4. Darstellung von Kreatin, Milchsäure und Purinkörpern 74

XIII. Milch.

Seite

1. Bestimmung der Reaction 77
2. Gerinnung der Milch durch Lab 77
3. Darstellung von Casein nach Hammarsten 77
4. Darstellung von Schleimsäure und Zuckersäure 78
5. Milchsäuregährung 78

XIV. Harn.

Prüfung der Reaction und des specifischen Gewichts 79

1. Chlor-Ionen:
   Nachweis und Bestimmung nach Volhard-Salkowski 79
2. Der Schwefel des Harns.
   A. Oxydirter Schwefel:
      Nachweis der freien u. gepaarten Schwefelsäure nach E. Baumann 80
      Bestimmung der Gesammtschwefelsäure und der gepaarten Schwefelsäure nach E. Salkowski 81
   B. Nichtoxydirter Schwefel:
      Bestimmung des Gesammtschwefels 81
      Bildung von Schwefelwasserstoff durch Reduction 82
3. Phosphorsäure-Ionen:
   Nachweis und Bestimmung 82
4. Ammonium-Ionen:
   Nachweis und Bestimmung 83
5. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 84
6. Harnstoff:
   Synthetische Darstellung 85
   Darstellung aus Harn vom Hunde 86
   Darstellung aus Harn vom Menschen 86
   Eigenschaften 86
7. Harnsäure:
   Microscopische Untersuchung 87
   Darstellung und Eigenschaften 87
   Bestimmung nach Hopkins-Werner 88
   Bestimmung nach Salkowski-Ludwig 88
   Untersuchung von Harnsteinen 90
9. Kreatinin 91
9. β Oxybuttersäure. Acetessigsäure. Aceton 91
10. Hippursäure 93
11. Nachweis der aromatischen Oxysäuren 94
12. Nachweis der Phenole 94
13. Nachweis des Indoxyls 95

Erster Theil.

Qualitative anorganische Analyse.

Einleitung.

Die Aufgabe der qualitativen anorganischen Analyse ist es, diejenigen einfachen Bestandtheile (Kationen- und Anionenbildner), welche in irgend einem Gemenge anorganischer Substanzen enthalten sind, von einander zu trennen und an ihren charakteristischen Eigenschaften zu erkennen.

Anm. Organische Stoffe werden zur Untersuchung auf anorganische Bestandtheile verascht: Asche.

Die zu analysirende feste Substanz wird durch Wasser oder Säuren, gegebenen Falls nach vorherigem Aufschliessen (s. unten) in Lösung gebracht. Ein Theil der Lösung wird zur Untersuchung auf Kationen, ein anderer zur Untersuchung auf Anionen benutzt.

Für die Untersuchung auf Kationen werden zu der Lösung nach einander in bestimmter Reihenfolge gewisse Reagentien gesetzt, von denen ein jedes mit einer Gruppe von Kationen unlösliche Verbindungen giebt, also einen Niederschlag erzeugt, welcher es ermöglicht, die in ihm enthaltenen Metalle durch Filtration von anderen, durch jenes Reagens nicht gefällten Metalle zu trennen: Gruppenreagentien. — Weiterhin werden die durch die Gruppenreagentien abgeschiedenen Kationen isolirt und ein jedes an seinen Reactionen erkannt. Die Reactionen beruhen darauf, dass in einer Lösung, welche bestimmte Kationen enthält, bei Zusatz gewisser Anionen Verbindungen entstehen, welche sich durch ihre Farbe oder Löslichkeit (zu Wasser, Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w.) von anderen Verbindungen unterscheiden.

Die Auffindung der Kationenbildner wird erleichtert durch die Vorprüfung: Proben der ursprünglichen trockenen Substanz werden trocken erhitzt, in der Bunsenschen Flamme geglüht u. s. w. und die hierbei auftretenden charakteristischen Erscheinungen beobachtet.

Die Untersuchung auf Anionen findet nach der Untersuchung auf Kationen statt.

I. Reactionen der Kationenbildner.

A. Reactionen der Kationen.

Analytische Classification der Kationenbildner.

Gruppe I.

Salzsäure

fällt aus wässriger oder salpetersaurer Lösung

$AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 } weiss

Gruppe II.

Schwefelwasserstoff

fällt aus dem erwärmten salzsauren Filtrate der vorigen Gruppe

a) in $(NH_4)_2S$ unlösl. b) in $(NH_4)_2S$ löslich

HgS	schwarz	As_2S_3	gelb
PbS	schwarz	Sb_2S_3	orange
Bi_2S_3	braun-schwarz	Sb_2S_5	orange
CuS	braun-schwarz	SnS	schwarzbraun
CdS	gelb	SnS_2	gelb

Anm. Bei Gegenwart gewisser oxydirender Substanzen (Arsensäure, Eisenchlorid, Mangansäure, Uebermangansäure, salpetriger Säure, Salpetersäure, Chromsäure) scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefel aus.

Gruppe III.

Ammoniumhydroxyd bei Gegenwart von **Salmiak**

fällt aus dem Filtrate der vorigen Gruppe, nachdem aus demselben durch Kochen der Schwefelwasserstoff entfernt und durch Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure etwaige $Fe^{\cdot\cdot}$- in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ionen übergeführt worden sind

a) Metallhydroxyde
$Fe(OH)_3$ braun
$Cr(OH)_3$ graugrün
$Al(OH)_3$ weiss
Bei Anwesenheit von Eisen auch etwas $Mn(OH)_2$

b) Phosphate weiss
Ba. Sr. Ca. Mg
Fe. Al

c) Oxalate weiss
Ba. Sr. Ca

Gruppe IV.

Schwefelammonium

fällt aus dem ammoniakalischen Filtrate der vorigen Gruppe

CoS, NiS } schwarz

MnS fleischfarben
ZnS weiss

Gruppe V.

Ammoniumcarbonat bei Gegenwart von **Salmiak**

fällt aus dem durch Kochen vom Schwefelammonium befreiten Filtrate der vorigen Gruppe

$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ } weiss

Gruppe VI.

Baryumhydroxyd

fällt, nachdem das Filtrat der vorigen Gruppe zur Trockne verdampft und durch gelindes Glühen die Ammonsalze entfernt worden sind

$Mg(OH)_2$ weiss

Vor dem Zusatz von $Ba(OH)_2$ prüft man auf die Anwesenheit von $Mg^{\cdot\cdot}$

Gruppe VII.

durch keines der bisherigen Reagentien wird gefällt

$K^{\cdot}$
$Na^{\cdot}$

Anm. Auf Ammonium ist die ursprüngliche Substanz direct zu prüfen.

Gruppe I.

Kationen, welche durch Chlorionen gefällt werden.

	Silber $Ag^{\cdot}$	Blei $Pb^{\cdot\cdot}$	Quecksilber in Mercuroverbindungen $[HgHg]^{\cdot\cdot}$
Cl' H Cl Reagens der Gruppe	**Ag Cl** Weisse käsige Fällung, am Licht violett werdend leicht löslich in $NH_4.OH$, durch HNO_3 wieder fällbar	**$PbCl_2$** Weisse krystall. Fällung löslich in viel kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Wasser, beim Erkalten Krystalle absetzend; die Lösung giebt mit H_2SO_4 $PbSO_4$	**Hg_2Cl_2** Weisse (etwas gelbliche) Fällung mit NH_4OH schwarz werdend unter Bildung von $Hg:NH_2Cl$ unlöslich in HNO_3, löslich in Königswasser und ClNa
CrO_4'' $K_2Cr_2O_7$	Ag_2CrO_4 Rothe kryst. Fällung lösl. in HNO_3 und NH_4OH durch fixe Alkalien zersetzt, unter Bildung von braunem Ag_2O	**$PbCrO_4$** Gelbe pulverige Fällung leicht löslich in fixen Alkalien unlöslich in NH_4OH, färbt sich orange, schwer löslich in HNO_3	$m\,Hg_2CrO_4 + n\,Hg_2O$ Rothe volum. Fällung
SO_4'' H_2SO_4	Ag_2SO_4 in conc. Lösungen	**$PbSO_4$** Weisse Fällung fast unlöslich in Wasser wenig löslich in HNO_3 leichter lösLin $C_2H_4O_2.NH_4$	Hg_2SO_4 Weisse Fällung aus nicht zu verdünnten Lösungen
$Na^{\cdot}\,OH'$ Na OH	Ag_2O Graubraune Fällung beim Kochen schwarz werdend lösl. in HNO_3 lösl. in NH_4OH $[Ag_2.8\,NH_3]$	$Pb(OH)_2$ Weisse gelatinöse Fällung löslich in HNO_3 lösl. im Uebersch.: Na_2PbO_2 etwas löslich in Wasser, demselben alkal. Reaction ertheilend	Hg_2O Schwarze Fällung
$NH_4^{\cdot}\,OH'$ NH_4OH	Ag_2O Graubraune Fällung sehr leicht löslich im Ueberschuss löslich in HNO_3	$Pb(OH)_2$ Weisse Fällung unlöslich im Ueberschuss löslich in HNO_3	$Hg_2.NH_2.NO_3$ Schwarze Fällung unlöslich im Ueberschuss löslich in HNO_3
$CO_3''\,OH'$ Na_2CO_3	Ag_2CO_3 Weisse oder gelbliche Fällung beim Kochen mit einem Ueberschuss von Alkalicarbonat braun werdend, unter Verlust von CO_2	$2\,PbSO_4.Pb(OH)_2$ Weisse Fällung in CO_2 haltigem Wasser etwas löslich	$m\,Hg_2CO_3 + n\,Hg_2O$ Gelbe Fällung
S'' H_2S oder $(NH_4)_2S$	Ag_2S Schwarze Fällung unlöslich in verd. Säuren, Alkal. u. alkal. Sulfiden löslich in kochender HNO_3 löslich in Cyankalium	PbS Schwarze Fällung Aus einer HCl haltigen Flüss. fällt Anfangs röthl. braunes $m\,PbS + n\,PbCl_2$; später schwarzes PbS unlöslich in verd. Säuren, Alkal. u. alkal. Sulfiden löslich in kochender HNO_3 unlöslich in Cyankalium	$HgS + S$ Schwarze Fällung unlöslich in HNO_3

Gruppe II.

Kationen, welche aus der wasserstoffionenhaltigen Flüssigkeit durch Schwefelionen gefällt werden.

Abtheilung I.

Die Sulfide sind in Ammoniumsulfid unlöslich.

	Quecksilber Mercuriverbindungen $Hg^{\cdot\cdot}$	Kupfer $Cu^{\cdot\cdot}$	Cadmium $Cd^{\cdot\cdot}$	Wismuth $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$
S'' H_2S Reagens der Gruppe	**Hg S** Erst weisse, dann gelbe, rothbraune Fällung m $HgCl_2$ + n HgS, schliessl. schwarzes HgS unlöslich in HNO_3 löslich in Königswasser	**Cu S** Braunschwarze Fällung löslich in HNO_3 löslich in KCN wenig löslich in $(NH_4)_2S_2$	**Cd S** Gelbe Fällung löslich in HNO_3 unlöslich in KCN	**Bi_2S_3** Braunschwarze Fällung löslich in HNO_3
OH' Na OH	Hg O Gelbe, bei Gegenwart von NH_4Cl weisse Fällung $[NH_2HgCl]$ unlöslich im Ueberschuss	$Cu(OH)_2$ Blaue voluminöse Fällung unlöslich im Ueberschuss beim Kochen wird es schwarz (Cu O)	$Cd(OH)_2$ Weisse vol. Fäll. unlöslich im Ueberschuss	BiO.OH Weisse pulv. Fäll. unlöslich im Ueberschuss
$NH_4 \cdot OH'$ NH_4OH	$HgNH_2Cl$ Weisse pulverige Fällung fast unlöslich im Ueberschuss	$[Cu.4NH_3]^{\cdot\cdot}$ Grünl. blaue vol. Fällung leicht lösl. im Ueberschuss mit blauer Farbe. Bei Zusatz von CNK verschwindet die Farbe; aus d. entfärbten Flüss. w. Cu durch S'' nicht gefällt	$Cd(OH)_2$ Weisse vol. Fäll. leicht lösl. im Ueberschuss Nach Zusatz von CNK fällt beim Einleiten von H_2S gelbes Cd S aus	BiO.OH Weisse pulv. Fäll. unlöslich im Ueberschuss
$[Fe\,Cy_6]''''$ $K_4\,Fe\,Cy_6$	$Hg_2\,Fe\,Cy_6$ Weisse pulverige Fällung allmählich blau werdend löslich in H Cl	**$Cu_2\,Fe\,Cy_6$** Rothbraune vol. Fällung unlösl. in verd. Säuren durch Na OH zersetzt	$Cd_2\,Fe\,Cy_6$ Gelblich weisse Fällung	$Bi_4[Fe\,Cy_6]_3$ Gelblich weisse Fällung
$Sn^{\cdot\cdot}$ $Sn\,Cl_2$	**$Hg_2\,Cl_2$** Weisse pulverige Fällung bei geringem Zusatz von $SnCl_2$, bei vermehrtem Zusatz graue und dann schwarze Fällung **Hg**	$Cu_2\,Cl_2$ Weisse Fällung nur in conc. Lösung		**$Bi_2\,O_3$** bei Gegenwart von OH' als schwarzer Niederschlag
$H \cdot OH'$ H_2O				**Bi O.Cl** bez. **$Bi(OH)_2.NO_3$** **$BiO.NO_3.BiO.OH$** Weisse pulverige Fällung löslich in H Cl

Anm. Mercuri- und Mercuroverbindungen geben auf blankem Kupferblech **Quecksilberfleck.**

Gruppe II.

Kationen, welche aus der wasserstoffionenhaltigen Flüssigkeit durch Schwefelionen gefällt werden.

Abtheilung II.

Die Sulfide sind in Ammoniumsulfid löslich.

	Arsen		Antimon		Zinn	
	Arsenig-saure Salze	Arsen-saure Salze	Antimonoxyd-Salze	Antimonsaure Salze	Stanno-Salze	Stanni-Salze
	AsO_3'''	AsO_4'''	Sb'''	SbO_4'''	Sn''	Sn''''
S'' H_2S in der mit HCl angesäuerten Flüssigkeit Reagens der Gruppe	**As_2S_3** Gelbe amorphe Fällung löslich in Alkalien, alkalischen Sulfiden und kohlens. NH_3 durch Säuren wieder fällbar löslich in HNO_3 beim Kochen unlöslich in HCl	**As_2S_3+S**	**Sb_2S_3** Orangerothe Fällung löslich in Alkalien und alkal. Sulfiden unlöslich in kohlens. NH_3 löslich in conc. HCl	**Sb_2S_5** Hellorange Fällung	**SnS** Schwarzbraun. Fällung löslich in Alkalien, als Sulfür wieder fällbar löslich in $(NH_4)_2S_2$ durch Säuren als gelbes Sulfid fällbar unlöslich in kohlens. NH_4 löslich in conc. HCl	**SnS_2** Blasgelb. gelat. Fällung durch Säuren als Sufid fällbar
$(NH_4)_2S$ aus schwach saurer Lös.	As_2S_5 gelbe Fällung löslich in $(NH_4)_2S$	As_2S_3	Sb_2S_5	Sb_2S_5 wie oben	SnS	SnS_2
$Na'OH'$ $NaOH$			$Sb(OH)_3$ Weisse vol. Fäll. leicht löslich im Ueberschuss zu $NaSbO_2$, dieselbe Fällung durch NH_4OH, unlöslich im Ueberschuss	$Na_2H_2Sb_2O_7$ Weisse pulverige Fällung schwer lösl. im Ueberschuss	$Sn(OH)_2$ Weisse volum. Fällung lösl. im Ueberschuss: Na_2SnO_2 NH_4OH fällt im Ueberschuss unlöslich Zinnsäure, welche allmählich in die in Säuren unlösl. Metazinnsäure übergeht; letztere entsteht direkt beim Kochen von Sn mit HNO_3	$Sn(OH)_4$
Ag' $AgNO_3$	**Ag_3AsO_3** Gelbe volum. Fällung löslich in HNO_3 und in NH_4OH Die ammoniakal. Lösung scheidet b. Erhitz. Ag. aus	**Ag_3AsO_4** rothbraune	Aus der alkal. Lösung fällt bei gelindem Erwärmen Ag_2O und Ag+Sb, welche letztere bei der Behandlung d. Niederschl. mit NH_4OH ungelöst bleiben	Die alkalische Lösung giebt nur einen Niederschlag von Ag_2O, der in NH_4OH löslich ist	Ag_2Cl_2 resp. Ag	Ag_2Cl_2
Hg'' $HgCl_2$	**$Hg_3(AsO_3)_2$** Weisse pulverige Fällung gleichzeitig Hg_2Cl_2				**Hg_2Cl_2 resp. Hg**	
Zn in saurer Lös.	**As** Schwarzes Pulver gleichzeitig entsteht H_2 und AsH_3		**Sb** Schwarzes Pulver, auf Platinblech haftender, tief schwarzer **Antimonfleck**, gleichzeitig entsteht H_2 u. SbH_3		**Sn** Grauweisse Blättchen am Platin nicht haftend	

Anm. 1. AsO_4''' giebt mit Magnesiamischung ($ClNH_4$, NH_4OH, $MgSO_4$) einen weissen Niederschlag von $MgNH_4AsO_4$; mit übersch. $(NH_4)_2MoO_4$ u. HNO_3 beim Erwärmen gelben Niederschlag.
2. SbO_4''' wird neben Sb''' nachgewiesen durch Kochen der Lösung mit HCl und Jodkalium (Jodausscheidung).
3. Sn'' ionen geben mit $AuCl_3$ purpurrothe bis braune Fällung (Cassiuspurpur).
4. Sn'''' ionen werd. gefällt durch NH_4NO_3 u. Na_2SO_4 als $Sn(OH)_4$ oder H_2SnO_3 [Metazinnsäure].
5. Nachweis von As u. Sb im **Marshschen Apparat.**

Gruppe III.

Kationen, welche durch Hydroxylionen gefällt werden.

	Eisen		Chrom	Aluminium
	Ferro	Ferri		
	Salze			
	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$
$NH_4 \cdot OH'$ $H \cdot S''$ $(NH_4)_2 S$	**Fe S** Schwarze vol. Fällung löslich in H Cl, HNO_3, Essigsäure	H_2S reducirt die Oxydsalze zu Oxydulsalze unter Abscheidung von S	$Cr(OH)_3$ Schmutzig graugrüne Fällung löslich in Säuren u. fixen Alkalien	$Al(OH)_3$ Weisse gelat. Fällung löslich in Säuren
OH' Na OH	$Fe(OH)_2$ Schmutzig weisse vol. Fäll. unlöslich im Ueberschuss an der Luft durch Oxydation sehr bald grünlich, dann braun werdend NH_4Cl verhindert die Fällung Anfangs, allmählich aber fällt Hydroxyd	**$Fe(OH)_3$** Rothbraune vol. Fäll. unlöslich im Ueberschuss NH_4Cl verhindert die Fällung nicht	**$Cr(OH)_3$** Bläulich grüne vol. Fäll. löslich im Ueberschuss mit grüner Farbe durch Kochen und durch NH_4Cl wieder fällbar	**$Al(OH)_3$** Weisse gelat. Fäll. löslich im Ueberschuss zu $NaAlO_2$ durch NH_4Cl besonders beim Erhitzen wieder fällbar
OH' NH_4OH [Bei Gegenwart von NH_4Cl Reagens der Gruppe]	Die gleichen Fällungen wie durch NaOH		$Cr(OH)_3$ Graublaue Fäll. etwas löslich im Ueberschuss mit pfirsichrother Farbe, durch Kochen ganz wieder fällbar	$Al(OH)_3$ Weisse gelat. Fäll. sehr wenig löslich im Ueberschuss
$Fe\,Cy_6''''$ $K_4 Fe\,Cy_6$	$K_2Fe \cdot Fe\,Cy_6 + Fe_2 \cdot Fe\,Cy_6$ Bläulich weiss Fäll. an der Luft bald blau werdend	**$Fe_4(Fe\,Cy_6)_3$** Dunkelblaue Fäll. (Berliner Blau) Unlösl. in HCl, durch fixe Alkalien zersetzt unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$	Keine Fällung	Sogleich keine Fäll., nach längerer Zeit entsteht ein pulvriger Niederschlag
$Fe\,Cy_6'''$ $K_3 Fe\,Cy_6$	**$Fe_3(Fe\,Cy_6)_2$** Dunkelblaue Fäll. (Turnbulls Blau) unlösl. in HCl, durch fixe Alkal. zersetzt		Keine Fällung	
HPO_4'' Na_2HPO_4	$Fe_2(PO_4)_2$ Weisse Fällung löslich in Säuren	$Fe_2(PO_4)_2$ Weisse Fällung unlöslich in Essigs., durch fixe Alkalien zersetzt	$Cr_2(PO_4)_2$ Weisse Fällung erscheint erst nach einiger Zeit	$Al_2(PO_4)_2$ Volum. weisse Fäll. unlösl. in Essigsäure lösl. in fixen Alkalien durch NH_4Cl wieder fällbar

Anm. Ferriionen geben mit **KSCN** in Lösungen, die wenig Hionen enthalten, eine dunkelrothe Färbung, welche nicht verschwindet, wenn man etwas Alkohol zusetzt und erhitzt.

Ferriionen geben bei Abwesenheit von Hionen mit **Essigsaurem Natrium** rothe Färbung und beim Kochen der stark verdünnten Lösungen Ausscheidung von basisch-essigsaurem Eisen.

Gruppe IV.

Kationen, welche durch Schwefelionen als Sulfide gefällt werden.

	Cobalt $Co^{\cdot\cdot}$	Nickel $Ni^{\cdot\cdot}$	Mangan $Mn^{\cdot\cdot}$	Zink $Zn^{\cdot\cdot}$
S'' $(NH_4)_2S$ Reagens der Gruppe	**Co S** Schwarze Fällung	**Ni S** Schwarze Fällung etwas lösl. im Ueberschuss mit brauner Farbe	**Mn S** Fleischrothe Fäll. an der Luft dunkelbraun werdend	**Zn S** Weisse gel. Fäll.
	fast unlöslich in verd. HCl unlöslich in Essigsäure löslich in { HNO_3 beim Erwärmen; conc. HCl; Königswasser		löslich in HCl und HNO_3 löslich in Essigsäure	unlöslich in Essigs.
OH' NaOH	$Co(NO_3).OH$ Blaue vol. Fäll. unlösl. im Uebersch. in d. Wärme: hellrothes an der Luft s. bräunendes $Co(OH)_2$	**$Ni(OH)_2$** Hellgrüne vol. Fäll. unlösl. im Uebersch.	**$Mn(OH)_2$** Weisse vol. Fäll. unlösl. im Uebersch. an der Luft braun werdend	$Zn(OH)_2$ Weisse gel. Fäll. löslich im Uebersch.: Na_2ZnO_2
	Ammoniumchlorid verhindert die Fällungen			
OH' NH_4OH	grünblaue Fäll. löslich im Uebersch. mit brauner Farbe, durch Oxydation allmählich Co''' Ammonionen bildend durch fixe Alkalien unvollständig oder garnicht wieder fällbar	unvollkomm. grüne Fällung sehr leicht löslich im Uebersch. m. blauer Farbe, durch Alkalien wieder fällbar	unvollkomm. Fäll.	ebenso leicht löslich im Ueberschuss unter Bildung lösl. compl. $ZnNH_4$ Kationen
	Ammonsalze verhindern die Fällung			
CN' KCN	$Co(CN)_2$ Bräunlich weisser Niederschlag löslich im Uebersch.: $CoCy_6'''$	**$Ni(CN)_2$** Grünlicher Niederschlag löslich im Uebersch.: $NiCy_4''$		
	Leitet man in diese mit NaOH alkal. gemachte und nöthigen Falls durch weiteren Zusatz alk. zu erhaltende Lösung ohne zu erwärmen Chlor ein oder fügt Bromwasser hinzu, so			
	entsteht kein Niederschlag	scheidet sich alles Ni als Ni_2O_3 aus		

Anm. Neutrale Cobaltsalze geben mit überschüssigem **KNO_2 und Essigsäure** in conc. Lös. sofort, in verdünnter innerhalb 24 Stunden einen gelben krystall. Niederschlag von $K_3[Co(NO_2)_6]$.

	Gruppe V. Kationen, welche durch Kohlensäureionen gefällt werden.			Gruppe VI. durch Baryumhydroxyd gefällt.
	Baryum $Ba^{\cdot\cdot}$	Strontium $Sr^{\cdot\cdot}$	Calcium $Ca^{\cdot\cdot}$	Magnesium $Mg^{\cdot\cdot}$
CO_3'' Na_2CO_3	**$BaCO_3$**	**$SrCO_3$**	**$CaCO_3$**	$Mg(OH)_2 . 4MgCO_3$
	Weisse amorphe Fällung			Weisse kryst. Fäll.
	löslich in HCl und HNO_3			erscheint bes. beim Erhitzen
	in verdünnter viel NH_4Cl enthaltender Lösung erscheint die Fällung nicht			lösl. in Säuren, in Ammonsalzen
$(NH_4)_2CO_3$ $+NH_4HCO_3$ Reagens der Gruppe V	ebenso			ebenso
	erst beim Kochen vollständige Fällung			anfangs keine Fäll., aber beim Stehen NH_4Cl verzögert die Fällung
HPO_4'' Na_2HPO_4	$BaHPO_4$	$SrHPO_4$	$CaHPO_4$	$MgHPO_4$
	Weisse pulv. Fällung			Weisse vol. Fäll.
	löslich in { HCl, HNO_3, Essigsäure			aus Lösungen, welche NH_4Cl und NH_4OH enthalten, fällt $MgNH_4PO_4+6H_2O$
	durch NH_4OH wieder fällbar			leicht lösl. in Essigs.
C_2O_4'' $(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4	SrC_2O_4	**CaC_2O_4**	MgC_2O_4
	Weisse pulv. Fäll.	Weisse pulv. Fäll.	Weisse pulv. Fäll.	
	wenig lösl. im Ueberschuss	sehr wenig lösl. im Ueberschuss,	unlösl. im Ueberschuss,	nur in conc. Lösungen od. bei längerem Stehen
	lösl. in { HCl, HNO_3, Oxalsäure	löslich in HCl und HNO_3,	unlösl. in Wasser, lösl. in HCl u. HNO_3,	Ammonsalze verzögern resp. verhindern die Fällung
	schwer lösl. in Essigs. Fäll. erscheint nicht in verd. Lösung	sehr wenig löslich in Essigs. u. Oxalsäure	unlöslich in Essigs. u. Oxalsäure	
OH' $NaOH$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$
	Weisse Fäll.			Weisse gel. Fäll.
	löslich in grossem Uebersch., ziemlich löslich in HCl und NH_4Cl			unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und Ammonsalzen,
	die Fällung erscheint nur in concentrirten Lösungen			dieselbe Fäll. durch Ba-Sr-Ca Hydroxyd besonders b. Kochen
NH_4OH	keine Fällung		keine Fällung	unvollkomm. Fäll.
	beim Kochen sehr geringe Fällung des Hydroxyds		beim Kochen nur in sehr conc. Lösung.	lösl. in Säuren u. Ammonsalzen
SO_4'' H_2SO_4	**$BaSO_4$**	$SrSO_4$	$CaSO_4$	
	Weisse pulv. Fäll.	Weisse pulv. Fäll.	Weisse pulv. Fäll.	
	lösl. in 400 000 Th. Wasser, unlöslich in HCl u. HNO_3,	löslich in 10 000 Th. Wasser sehr wenig löslich in HCl u. HNO_3,	lösl. in 500 Th. Wasser, löslicher in HCl und HNO_3, in stark verd. Lösungen entsteht der Niederschlag nach Zusatz von Alkohol	
	dieselbe Fäll. durch $CaSO_4$ sofort	dieselbe Fäll. durch $CaSO_4$ allmählich		

Anm. Baryumionen geben mit SiF_6'' fast farbl. kryst. Fäll. von **$BaSiF_6$** und mit CrO_4'' aus neutraler oder essigs. Lösung **$BaCrO_4$** [Strontium nur in concentr. Lösung].

Gruppe VII.

Kationen, welche nach Abscheidung von Gruppe I bis VI in Lösung bleiben.

	Kalium $K^{\cdot}$	Natrium $Na^{\cdot}$	Ammonium $NH_4^{\cdot}$
$HC_4H_4O_6'$ $C_4H_4O_6.HNa$ oder $C_4H_6O_6$ und $C_2H_3O_2Na$	**$KH.C_4H_4O_6$** **Weisse kryst. Fäll.** aus concentrirter neutraler oder essigsaurer Lösung, aus verdünnterer Lösung erst allmählich bes. beim Reiben mit einem Glasstabe, löslich in Mineralsäuren und in Alkalien		**$NH_4H.C_4H_4O_6$** wie die Fällung von Kalium
$PtCl_6''$ $PtCl_4$	**K_2PtCl_6** **Gelber kryst. Niederschl.** aus neutraler oder saurer Lösung, in Wasser etwas löslich, unlöslich in Alkohol		$(NH_4)_2PtCl_6$ wie die Fällung von Kalium
$K_2H_2Sb_2O_7$		**$Na_2H_2Sb_2O_7$** **Weisser kryst. Niederschl.** wenig lösl. im Ueberschuss, unlöslich in Alkohol, in verdünnter Lösung allmählich, schneller beim Reiben mit dem Glasstab saure Lösungen sind mit K_2CO_3 zu neutralisiren	

Anm. Aus Ammoniumsalzen entweicht beim Erwärmen mit NaOH oder $Ca(OH)_2$ Ammoniak. Dasselbe riecht stechend, färbt feuchtes Curcumapapier braun, ein mit $Hg_2(NO_3)_2$ getränktes Streifchen Filtrirpapier schwarz, bildet an einem mit Salz- oder Essigsäure befeuchteten Glasstabe Nebel; die wässrige Lösung giebt mit Nesslers Reagens, $KHgJ_3$, (erhalten durch Auflösen von HgJ_2 in KJ und Zusatz von NaOH) einen braunrothen Niederschlag von $NH_2HgJ.HgO$.

B. Reactionen auf trocknem Wege.

1. Erhitzen im Glühröhrchen.

a) Verkohlung: organische Substanz.

b) Farbenwechsel: gewisse Metalloxyde und Salze.

c) Entweichen von Wasser: aus Krystallen, Hydraten etc.

d) Schmelzen: z. Th. im Krystallwasser.

e) Entweichen von Gasen und Dämpfen,
braune: NO u. Br
violette: J

f) Geruch: Ammoniak, schweflige u. salpetrige Säure, Chlor, Blausäure, Arsen etc.

g) Entwicklung von Sauerstoff (ein glimmender Holzspahn verbrennt energisch)
Oxyde und Superoxyde:
Ag_2O, HgO, MnO_2,
Nitrate, Chlorate.

h) Sublimation:
Ammonium- und Arsenverbindungen weiss, Quecksilberverbindungen weiss, gelb (HgS_2 beim Berühren roth), orange oder grauschwarz.

2. Erhitzen im Glühröhrchen mit kohlensaurem Natrium.

a. Ammoniumverbindungen geben Ammoniak.

b) Quecksilberverbindungen metallisches Quecksilber.

c) Sulfide Heparreaction.

3. Erhitzen im Glühröhrchen mit Magnesiumdraht.

Phosphate geben beim Anhauchen des Glührückstandes den Geruch nach Phosphorwasserstoff.

4. Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech.

Chrom giebt eine gelbe Schmelze. Sie wird in Wasser gelöst; mit Essigsäure und essigsaurem Blei versetzt gelbe Fällung.

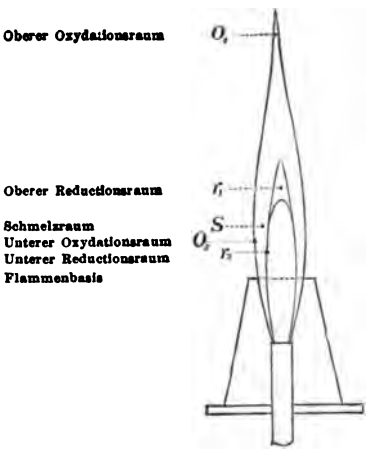
Mangan giebt eine grüne Schmelze, welche mit Essigsäure roth wird.

5. Bunsens Flammenreactionen.

a) Färbung der nicht leuchtenden Bunsenschen Flamme.

Am Platindraht mit Salzsäure befeuchtet	
Kalium	violett (bei Anwesenheit von Natrium durch Kobaltglas betrachtet)
Natrium	gelb
Baryum	grün
Bor (besonders nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure)	grün
Calcium	gelbroth
Strontium	carminroth

Am Asbestfaden	
Blei	fahlblau
Kupfer	als Chlorid blau, sonst grün
Antimon	grünlich fahl, geruchlos
Arsen	fahlblau, Geruch nach Knoblauch.



Flamme des Bunsenschen Gasbrenners.

b) Reactionen in der Phosphorsalz- oder Boraxperle.

	Oxydationsflamme	Reductionsflamme
Kobalt	blau	blau
Kupfer	grün, beim Erkalten blau	roth, undurchsichtig, nach Zusatz einer Spur SnO_2
Chrom	grün	grün
Eisen	gelbroth, beim Erkalten gelb bis farblos	gelbroth, beim Erkalten gelblich bis flaschengrün
Nickel	ähnlich dem Eisen	grau, undurchsichtig
Mangan	amethystfarben	farblos
Kieselsäure	Kieselskelett	

c) Auf verkohltem Filtrirpapier geglüht und mit Kobaltnitrat befeuchtet giebt

Aluminium eine blaue Schlacke
Zink eine grüne Schlacke

d) Reactionen mit dem Kohlesodastäbchen.

	Reduction	Metallbeschlag	Oxydbeschlag	Jodidbeschlag	Sulfidbeschlag
Silber	Metallkorn weiss, glänzend	— —	— —	— —	— —
Blei	grau, ductil	schwarz	ockergelb	citronengelb	schwarzbraun
Quecksilber	— —	mausgrau, unzusammenhängend	— —	carminroth wird aus dem in Bromid verwandelten Metallbeschlag erhalten, mit NH_3 nicht verhauchbar	schwarz nicht verhauchbar
Kupfer	roth, ductil	— —	— —	— —	— —
Cadmium	— —	schwarz mit braunem Anflug	braunschwarz	weiss	gelb
Wismuth	röthlich, spröde	schwarz	schwach gelblich mit $SnCl_2$ u. NaOH schwarz	braun, bis schwarz braun, Anflug fleischroth leicht zu verhauchen, nach dem Trocknen wieder erscheinend, durch Anblasen mit Ammon. eigelb, b. Erwärmen kastanienbraun	braun
Arsen	— — (Geruch nach Knoblauch)	schwarz mit braunem Anflug	weiss mit $AgNO_3$ befeuchtet und mit NH_3 angehaucht citronengelb	eigelb vorübergehend verhauchbar, beim Anblasen mit NH_3 verschwindend, durch HCl wieder erscheinend	citronengelb mit $(NH_4)_2S$ leicht verblasbar, b. Erwärmen wieder erscheinend, nicht verhauchbar
Antimon	weiss, spröde	schwarz	weiss mit $AgNO_3$ befeuchtet und mit NH_3 angeblasen schwarz	orangeroth vorübergehend verhauchbar, mit NH_3 verschwindet er dauernd, erscheint durch HCl wieder	orangeroth mit $(NH_4)_2S$ schwer verhauchbar
Zinn	weiss, ductil	— —	— —	— —	— —

Anm. Fe, Co, Ni geben bei der Reduction am magnetischen Messer haftende Metallflitter.

II. Trennung der Kationenbildner.

Gang der Analyse.

Ein Theil der fein pulverisirten, gut gemengten Substanz wird zur Untersuchung auf Kationen-, ein anderer zur Untersuchung auf Anionenbildner benutzt.

I. Ermittlung von Kationen- (und Anionen-) bildnern auf trocknem Wege. Vorprüfung.

1. Erhitzen im Glührörchen
   a) ohne Zusatz, b) mit Na_2CO_3, c) mit Magnesiumdraht.
2. Prüfung in der Boraxperle.
3. Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Platinblech.
4. Färbung der Bunsenschen Flamme.
5. Glühen auf verkohltem Filtrirpapier mit Cobaltlösung.
6. Reduction am Kohlesodastäbchen.
7. Beschläge.

II. Ermittlung der Kationenbildner auf nassem Wege.

[Auflösung und Aufschliessung.]

A. Die Substanz ist ganz oder theilweise in Wasser löslich.

Prüfung der Reaction: Rothes Lakmuspapier wird gebläut von Hydroxylionen: Hydroxyde und Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden sowie Salze schwacher Säuren. Blaues Lakmuspapier wird geröthet von Hionen: Säuren und hydrolytisch gespaltene Salze schwacher Basen. Zur Prüfung auf letztere bringt man einige Tropfen der Lösung auf ein Uhrschälchen und sieht, ob beim Zufügen eines Tropfens verd. kohlensauren Natriums ein bleibender Niederschlag entsteht.

B. Die in Wasser unlösliche Substanz löst sich in verdünnter Salpetersäure (conc. Salzsäure oder conc. Salpetersäure).

C. Die in Säuren unlösl. Substanz löst sich nur in Königswasser.

Von den in A., B. und C. erhaltenen Lösungen werden, nachdem in B. und C. etwa im Ueberschuss zugesetzte Säure durch Abdampfen entfernt worden ist, Proben mit den Gruppenreagentien geprüft. Sobald ein Reagens die Anwesenheit einer Gruppe anzeigt, wird die gesammte in Untersuchung genommene Flüssigkeit mit diesem Reagens ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und nach dem im Folgenden für die betreffende Gruppe angegebenen Schema weiter behandelt. Eine Probe des Filtrates wird mit dem nächsten Gruppenreagens geprüft u. s. w.

D. Die Substanz ist in Säuren und Königswasser unlöslich.

1. Vorprüfung auf Schwefel und Kohlenstoff durch Glühen auf einem Porzellanscherben. Fällt dieselbe positiv aus, so wird zunächst die ganze Masse im Porzellantiegel geglüht, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrnehmbar bez. die Substanz weiss geworden ist.

2. Vorprüfung auf Metalle von Gruppe I und II.
   α. mit Schwefelammonium,
   β. durch Schmelzen mit gleichen Theilen von Soda und Schwefel im Porzellantiegel, Lösen der Schmelze in Wasser, Zusatz von verdünnter Schwefelsäure: Sulfide von As, Sb, Sn.

   Färbt sich die Substanz mit Schwefelammonium schwarz, so wird zur Prüfung auf Bleichlorid und Bleisulfat mit essigsaurem Ammoniak, zur Prüfung auf die Halogensalze des Silbers mit Cyankalium extrahirt. Die bleihaltige Lösung dampft man zur Trockne und untersucht am Kohlesodastäbchen. Aus der cyankaliumhaltigen Lösung wird durch Schwefelammonium das Silber gefällt, das Filtrat des Schwefelsilbers auf die Halogene untersucht.

   Bei Anwesenheit von As, Sb, Sn wird die Substanz wie sub *β.*. aufgeschlossen.

3. Bei Abwesenheit von Schwefel und Metallen aus Gruppe I und II wird die Substanz mit 4 Theilen kohlensaurem Natronkali und 1 Theil Salpeter in einem Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, filtrirt und der Rückstand so lange gewaschen, bis Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr erzeugt;

   die Lösung enthält Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Kieselsäure und Fluor,

   der Rückstand wird in mässig starker Salzsäure gelöst und zur Abscheidung der möglicherweise noch darin enthaltenen Kieselsäure auf dem Wasserbade abgedampft. Man befeuchtet die trockene Masse mit conc. Salzsäure, versetzt mit Wasser und erwärmt. Bleibt ein Rückstand, so ist er mit der Phosphorsalzperle auf Kieselsäure zu prüfen. Das Filtrat wird wie früher auf die Basen untersucht.

Trennung der Metalle aus Gruppe I.

Die schwach salpetersaure Lösung wird mit **HCl** in geringem Ueberschuss versetzt. Es fallen aus: $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2. Der Niederschlag wird auf dem Filter zweimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann nach Durchstossen des Filters mit Wasser in ein Becherglas gespült, **zum Sieden erhitzt,** filtrirt und das Auskochen wiederholt, so lange sich noch etwas vom Niederschlage löst.

Ungelöst bleiben $AgCl$ und Hg_2Cl_2, sie werden auf dem Filter mit **NH_4OH** übergegossen. Man erhält		Gelöst wird $PbCl_2$
im Filtrat Silber fällt nach Zusatz eines Ueberschusses von HNO_3 als $AgCl$	als Rückstand Hg^2NH_2Cl schwarz	Bei Anwesenheit von grösseren Mengen scheidet es sich beim Erkalten in mikroskop. Nadeln aus mit H_2SO_4 weisses $PbSO_4$ mit $K_2Cr_2O_7$ gelbes $PbCrO_4$

Trennung der Metalle aus Gruppe II.

In das salzsaure Filtrat der vorigen Gruppe wird so lange **H_2S eingeleitet**, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln noch nach H_2S riecht, der **Niederschlag** wird abfiltrirt und eine Probe desselben im Reagensglase **mit etwas NH_4OH und $(NH_4)_2S_x$ gelinde erwärmt**; filtrirt. Entsteht im Filtrat nach **Zusatz von HCl nicht bloss eine milchige Trübung** [Ausscheidung von Schwefel], sondern ein gefärbter Niederschlag, so wird die ganze Masse in derselben Weise mit NH_4OH und $(NH_4)_2S_2$ im Porzellanschälchen erwärmt, filtrirt und diese Operation so oft wiederholt, als sich von dem Niederschlage noch etwas löst.

<table>
<tr><td colspan="4">Ungelöst bleiben HgS. PbS. Bi_2S_3. CuS. CdS.</td><td colspan="3">Gelöst werden As, Sb, Sn als Sulfosalze.</td></tr>
<tr><td colspan="4">Der Niederschlag wird mit NH_4OH haltigem Wasser ausgewaschen, mit **HNO_3 (1 Vol. H_2O : 1 Vol. conc. HNO_3) gekocht und filtrirt.**</td><td colspan="3">Die Lösung wird **mit HCl gefällt,** der **Niederschlag** abfiltrit, zwischen Filtrirpapier vorsichtig getrocknet, **mit conc. HCl** in der Reibschale angerührt und im Porzellanschälchen **gekocht.**</td></tr>
<tr><td>Rückstand.</td><td colspan="3">Die Lösung wird mit **verd. H_2SO_4** versetzt.</td><td>Rückstand.</td><td colspan="2">Filtrat enthält Sb u. Sn als Chloride.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">schwarzes HgS. **Man löst in Königswasser** verdampft vorsichtig bis nahe zur Trockne, nimmt den Rückstand in etwas Wasser auf und filtrirt: $SnCl_2$ giebt weisse, dann graue bis schwarze Fäll. Auf metall. Cu g. ein Tropfen d. Lös. Hg-Fleck.</td><td>Niederschlag.</td><td colspan="2">Das Filtrat w. mit **NH_4OH** im Uebersch. versetzt.</td><td rowspan="3">Gelbes As_2S_3 a) Beschlag, b) in rauchender HNO_3 gelöst: nach Abdampfen der überschüssigen Säure giebt d. in Wasser gel. Rückstand mit $AgNO_3$ einen gelben bez. braunen Niederschlag</td><td colspan="2" rowspan="2">Einen **Tropfen der Lösung** bringt man, nachdem durch Abdampfen mit wenig ClNa der grösste Theil der überschüssigen HCl entfernt ist, **auf einem Platinblech mit Zn in Berührung.**</td></tr>
<tr><td>$PbSO_4$ weiss</td><td>Niederschlag.</td><td colspan="2">Filtrat farblos oder blau.</td></tr>
<tr><td>BiO.OH weiss grobflockig a) Beschlag, b) die salzsaure Lös. giebt mit H_2O weisse Fällung mit $SnCl_2$ und NaOH schwarzes Bi_2O_2.</td><td>**Blaufärbung** weist auf Cu hin. Essigsäure entfärbt d. Lösung, K_4FeCy_6 giebt in dieser einen rothbraunen Niederschlag: Cu_2FeCy_6.</td><td>**In die durch CyK entfärbte Lösung wird H_2S eingeleitet.** Bei Anwesenheit von Cd fällt CdS gelb.</td><td>Antimonfleck.</td><td>Den **übrigen Theil der Lösung erwärmt man mit Zn,** Sn und Sb scheiden sich metallisch aus. Die Flocken werden auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen und mit HCl erwärmt. Es löst sich $SnCl_2$, welches mit $HgCl_2$ weisse resp. graue Fällung giebt.</td></tr>
</table>

Trennung der Metalle aus Gruppe III.

Der durch $ClNH_4$ und NH_4OH entstandene Niederschlag wird gut ausgewaschen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und mit **NaOH im Ueberschuss** (d. h. so lange bis ein mit einem Glasstabe aus der Mischung herausgenommener Tropfen zwischen den Fingern ein seifiges Gefühl erzeugt) versetzt.

Niederschlag: $Cr(OH)_6$. $Fe(OH)_3$. $Mn(OH)_2$. Oxalate und Phosphate von Ba. Ca. Sr. Mg.[1])

Filtrat: $NaAlO_2$ u. Phosphors.

Ein Theil des Niederschlags wird in verd. HNO_3 gelöst und diese Lösung in zwei Portionen getheilt.

I.

Auf Zusatz von Molybdäns. NH_3 u. HNO_3 entsteht bei Anwesenheit von Phosphorsäure ein gelber Niederschlag von $PO_4(NH_4)_3$. $10\,MoO_3$.

II.

Mit kohlensaurem Natrium gekocht:
a) Niederschlag: Basen.
b) das Filtrat wird mit Essigsäure im Ueberschuss gekocht, bis alle CO_2 entfernt ist: $CaCl_2$ giebt einen Niederschlag von CaC_2O_4.

Der Rest des Niederschlages wird in conc. HNO_3 gelöst. Durch Erhitzen mit viel Stanniol entfernt man die Phosphorsäure. Das Filtrat vom phosphors. Zinn versetzt man mit Na_2CO_3 im Ueberschuss und kocht: gefällt werden die Basen als Hydroxyde oder Carbonate, in Lösung bleibt oxalsaures Natrium. Der abfiltrirte Niederschlag wird in HNO_3 gelöst, die Lösung mit $ClNH_4$ und NH_4OH gefällt.

Niederschlag: $Fe(OH)_3$. $Cr(OH)_3$. $Mn(OH)_2$.

Filtrat: Ba. Ca. Sr. Mg.

Eine geringe Menge d. getrockneten u. pulverisirt. Niederschl. schmilzt man mit Soda u. Salpeter auf dem Platinblech.

Die Schmelze ist grün: Mangan.

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung ist gelb: Chrom.

Bei Anwesenheit von Chrom wird der ganze **Niederschlag mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen** und die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser extrahirt.

Wie Gruppe V. u. VI. zu trennen.

Ungelöst: Fe_2O_3. [MnO.]

In Lösng gehen $[KMnO_4]$ u. K_2CrO_4.

Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird in HCl gelöst, die Lösung mit essigsaurem Natrium versetzt, mit NaOH genau neutralisirt und zum Sieden erhitzt.

Mit Essigsäure und essigs. Blei $PbCrO_4$.

Niederschlag.	Filtrat.
Bas. Eisenacetat. In HCl gelöst a) m. Ferrocy. K. b) m. Rhodan K.	$[MnCl_2]$ mit NH_4OH und $(NH_4)_2S$ fleischfarb. MnS.

Ein Theil d. Flüssigkeit giebt mit NH_4Cl versetzt gelatinös flockiger Niederschl.; derselbe wird abfiltrirt und mit $Co(NO_3)_2$ auf verkohltem Filtrirpapier geglüht: blaue Schlacke.

Ein anderer Theil d. Lösung wird mit Salpetersäure und molybdänsaurem NH_3 versetzt.

[1]) Nur wenn die ursprüngliche Substanz in Wasser unlöslich war oder sauer reagirte, ist auf Phosphate und Oxalate zu untersuchen.

Trennung der Metalle aus Gruppe IV.

Der durch $(NH_4)_2S$ erzeugte Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit H_2S-haltigem Wasser ausgewaschen und mit **verd. kalter Salzsäure** extrahirt.

Ungelöst bleibt schwarzes CoS und NiS.		In Lösung gehen MnS und ZnS.	
Eine Probe des Rückstandes wird in der Perle geprüft: Blaufärbung beweist Co.	Der Rest wird unter Erwärmen in **Königswasser gelöst,** d. freie Säure durch Abdampfen auf ein kleines Volumen entfernt, d. Rückstand mit Wasser verdünnt, mit NaOH übersättigt u. mit CyK im Uebersch. versetzt. Bei Zusatz von unterbromigs. Na [in eine gut gekühlte Lösung von NaOH wird Brom bis zur Gelbfärbung eingetragen] tiefschwarzer Niederschlag Ni_2O_3	Durch Kochen wird der H_2S vollständig entfernt, dann **NaOH** im Ueberschuss hinzugesetzt.	
		Niederschlag.	Filtrat.
		Weiss, an der Luft sich bald bräunend $Mn(OH)_2$ Prüfung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter.	Bei Einleiten von H_2S fällt weisses ZnS: Schlacke auf verkohltem Filtrirpap. mit Cobaltlösung befeuchtet.

Trennung der Metalle aus Gruppe V.

Der durch Ammoniumcarbonat erzeugte Niederschlag wird abfiltrirt, auf dem Filter ausgewaschen und mit einer geringen Menge HNO_3 übergossen. Die abgetropfte Flüssigkeit giesst man noch einmal auf den Niederschlag und versetzt die jetzt filtrirenden Tropfen mit reichlicher Menge von **Gypswasser.** Gefällt wird

Ba augenblicklich,
Sr allmälig,
Ca gar nicht.

Entstand keine Fällung, so kann nur Ca zugegen sein, welches aus der salpetersauren Lösung des Carbonatniederschlages durch NH_4OH und $(NH_4)_2C_2O_4$ als CaC_2O_4 gefällt wird. Entstand durch Gypswasser ein Niederschlag, so verfährt man wie folgt: die salpeters. Lösung (bei Anwesenheit von viel Baryt kann ein Theil des salpetersauren Baryum ungelöst bleiben) wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in der Reibschale pulverisirt und wiederholt auf dem Wasserbade mit absolutem Alcohol ausgekocht. Der Alcohol wird durch ein trocknes Filter abgegossen.

Der Alcohol wird auf d. Wasserbade verdampft. Ein Theil des Rückstandes wird spektroscopisch untersucht, ein anderer Theil in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 versetzt. Die Hauptmenge des $CaSO_4$ fällt aus, ein Theil bleibt in Lösung und wird aus dem Filtrat durch **NH_4OH** und **oxals. Ammoniak** als weisses CaC_2O_4 gefällt.	Die ungelöst gebliebenen Nitrate werden durch zweimaliges Abrauchen mit conc. HCl in die Chloride übergeführt. Letztere getrocknet, pulverisirt und wieder mit siedendem absol. Alcohol auf dem Wasserbade extrahirt.	
	Lösung $SrCl_2$.	Rückstand $BaCl_2$.
	Der alcohol. Verdampfungsrückstand dient zur spektroscopischen Untersuchung u. zur Prüfung der **Flammenfärbung.**	Eine Probe benutzt man zur Prüfung der **Flammenfärbung,** den Rest löst man in Wasser und reagirt mit H_2SO_4 oder K_2CrO_4.

Trennung der Metalle aus Gruppe VI. und VII.

Das Filtrat vom Ammoniumcarbonatniederschlag wird zur Trockne verdampft und in einem Porzellantiegel so lange geglüht, bis keine Dämpfe [Ammoniumsalze] mehr entweichen.

Eine Probe des Rückstandes wird mit **$ClNH_4$, NH_4OH und Na_2HPO_4** auf Magnesium geprüft.

Bei Abwesenheit von Magnesium wird der Trockenrückstand direct auf Kalium und Natrium geprüft. Bei Anwesenheit von Magnesium muss dieses zuvor entfernt werden.

Zu diesem Zwecke wird der Rückstand unter Zusatz von wenig HCl gelöst, zum Sieden erhitzt und mit $Ba(OH)_2$ bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Das ausgeschiedene $Mg(OH)_2$ wird abfiltrirt, das Filtrat bis nahe zum Sieden erhitzt, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure gefällt, filtrirt, zur Trockne verdampft und geglüht. Es bleibt

Kalium: **Flammenfärbung; React. mit Weinsäure.**

Natrium: **Flammenfärbung.** React. mit **Kaliumpyroantimoniat.**

III. Untersuchung auf Anionenbildner.

Nachdem in einem Theile der ursprünglichen Substanz die Kationenbildner ermittelt worden sind, überlegt man, welche Anionen durch die Anwesenheit der gefundenen Kationen ausgeschlossen sind, und erinnert sich der Erscheinungen, welche bei der Untersuchung auf Kationen (bei der Vorprüfung, beim Lösen, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff etc.) bestimmte Anionen andeuteten. Dann sucht man in einzelnen Proben der Substanz die Anionenbildner mit Hilfe der folgenden Reactionen auf.

1. Man erwärmt eine Probe der trocknen Substanz im Reagensröhrchen mit wenig conc. Salzsäure.

Gasentwicklung: CO_2, SO_2, N_2O_3, HCN, H_2S, Cl_2
Prüfung des Geruchs (Vorsicht!!)
Verhalten zu Jodkaliumstärkepapier.

Kohlensäure.

Farblos, geruchlos, trübt einen mit klarem Barytwasser benetzten Glasstab.

Schweflige Säure.

1. Geruch nach brennendem Schwefel.
2. Starkes Reductionsmittel: bläut einen mit jodsaurem Kalium, einigen Tropfen verd. H_2SO_4 und Stärkekleister benetzten Streifen Filtrirpapier.

Unterschweflige Säure.

1. Ihre Salze werden durch Säuren zersetzt in SO_2 und S. $AgNO_3$ giebt einen Niederschlag, der, im Ueberschuss des unterschwefl. Salzes löslich, sofort gelb, dann braun und schliesslich schwarz (Ag_2S) wird.
2. Mit Eisenchlorid rothviolett.

Salpetrige Säure.

1. Die Salze scheiden mit sehr verd. H_2SO_4 und einigen Tropfen verd. JK-Lösung versetzt Jod ab, welches sich in CS_2 oder $HCCl_3$ beim Schütteln mit violetter Farbe löst und Stärkekleister bläut.
2. Eine Lösung des Salzes mit verd. Schwefelsäure und Sulfanilsäure versetzt giebt beim Zufügen einer durch Thierkohle entfärbten Lösung von Naphthylamin Rothfärbung. (P. Gries.)

Blausäure (!)

1. Geruch nach Bittermandeln.
2. Mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes ($FeSO_4$), wenig Eisenoxyd (Fe_2Cl_6) und Natronlauge kurze Zeit erhitzt, dann mit verd. HCl übersättigt: Berlinerblau.
3. Mit $(NH_4)S_2$ bis zur vollständigen Zersetzung desselben gekocht: Rhodanammonium, welches sich mit verd. Salzsäure und Eisenchlorid roth färbt.

Schwefelwasserstoff.

1. Geruch. Schwärzt Bleipapier. (Ein Streifen Filtrirpapier eingetaucht in eine Lösung von wenig essigsaurem Blei in überschüssiger Natronlauge.)
2. Lösliche Sulfide geben mit Nitroprussidnatrium blaue bis rothviolette Färbung.
3. Man setzt zur H_2S haltigen Lös. etwa $^1/_{10}$ Vol. rauch. Salzsäure, fügt einige Körnchen salzs. Dimethylparaphenylendiamins und, sobald letztere gelöst sind, 1—2 Tropfen verd. Eisenchloridlös. hinzu. Es bildet sich Methylenblau. [E. Fischer.]

Chlor entweicht

beim Erwärmen von Salzsäure mit (Superoxyden), unterchloriger Säure, Chlorsäure (Bromsäure giebt Brom, Jodsäure Jod), Salpetersäure, salpetriger Säure, Chromsäure, Mangansäure, Uebermangansäure.

Chlorsäure.

Die trockne Substanz giebt mit conc. Schwefelsäure gelbe, beim Erhitzen explosible Dämpfe: (neben Cl_2, Cl_2O_4 u. a.)

Salpetersäure.

1. Mit conc. Schwefelsäure unter Abkühlen gemischt und mit einer conc. Lösung von Eisensulfat vorsichtig überschichtet: an der Grenze beider Flüssigkeiten entsteht ein schwarzbrauner Ring, in der Wärme entweicht N_2O_3 unter Entfärbung.
2. Mit Zink, verd. H_2SO_4 und JK-Stärke Blaufärbung.
3. Entfärbt eine verd. salzsäurehaltige Indigolösung beim Kochen.

Kieselsäure, Mangan-, Uebermangansäure.

s. o. Basen.

2. Man versetzt Proben der wässrigen Lösung mit $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $AgNO_3$.

	Anionen	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	
Abtheilung A.	**Schwefelsäure** SO_4''	weisser pulv. N. unlösl. in Salz- u. Salpeters.	weisser N. unlösl. in verd. Salpeters., lösl. in essigs. Ammoniak	—	—
	Kieselfluorwasserstoffsäure. SiF_6''	weisser Niederschlag unlösl. in verd. Salzsäure	— —	—	—
	Schwefl. Säure SO_3''	weisser N. lösl. in Salzsäure	weisser N. lösl. in Salzsäure	s. o. S. 19.	
	Unterschwefl.S. S_2O_3''	weisser N. erscheint nur in conc. Lös., lösl. in unterschw. Natr. u. in Salzs. unter Abscheid. von S.	„ „		
	Phosphorsäure HPO_4''	weisser N. lösl. in Säuren	„ „	gelber Niederschlag	lösl. in Salpetersäure und Ammoniak
	Arsenige Säure / Arsensäure	weisser N. lösl. in Säuren	„ „ / „ „	gelber Niederschlag / rothbrauner Niederschlag	lösl. in Salpetersäure und Ammoniak
	Kohlensäure CO_3''	weisser Niederschlag in Säuren löslich unter Aufbrausen			
	Chromsäure CrO_4''	gelblich weisser Niederschlag lösl. in Salzsäure	gelber N. lösl. in Natronl. durch Essigsäure wieder fällbar	braunrother Niederschlag	lösl. in Salpetersäure und Ammoniak
Abtheil. B.	**Oxalsäure** C_2O_4''	weisser Niederschlag löslich in Salzsäure	weisser Niederschlag löslich in Salpetersäure	weisser Niederschlag in verd. Salpeters. schwer, in heisser conc. Salpeters. u. in Ammoniak leicht löslich.	
	Weinsäure $H_4C_4O_6''$			weisser Niederschlag leicht löslich in Salpeters. u. Ammoniak, beim Kochen schwarz werdend	
Abtheil. C.	**Borsäure** BO_3'''			weisser, in conc. Lösung schwach gelblicher Niederschlag leicht löslich in Salpeters. u. Ammoniak	
	Fluorwasserstoffsäure F'				
Abtheilung D.	**Salzsäure** Cl'	— —	weisser kryst. Niederschlag lösl. in koch. Wasser	weisser Niederschlag	unlöslich in Salpetersäure; löslich in Ammoniumhydroxyd; löslich in Cyankalium und unterschwefligs. Natrium
	Bromwasserst. Br'	— —	weisser Niederschlag lösl. in viel koch. Wasser	gelbl. weiss. Niederschlag	unlöslich in Salpetersäure; schwer löslich in Ammoniumhydroxyd; löslich in Cyankalium und unterschwefligs. Natrium
	Jodwasserstoff J'	— —	gelber Niederschlag lösl. in sehr viel koch. Wasser	gelber Niederschlag	unlöslich in Salpetersäure; unlösl. in Ammoniumhydroxyd; löslich in Cyankalium und unterschwefligs. Natrium
	Cyanwasserst. CN'	— —	weisser Niederschlag lösl. in Salpetersäure	weisser Niederschlag	unlöslich in Salpetersäure; löslich in Ammoniumhydroxyd; löslich in Cyankalium und unterschwefligs. Natrium
	Schwefelwasserst. S''	— —	schwarzer N. lösl. in Salpeters.	schwarzer Niederschlag löslich in Salpetersäure	

Trennung und Reactionen der Anionen von 2.

Abtheilung A.

Ein Theil des durch $BaCl_2$ aus neutraler Lösung erzeugten Niederschlages wird ausgewaschen und mit verd. HNO_3 behandelt.

Rückstand	Filtrat	
$BaSO_4$ [$BaSiFl_6$ u. SiO_2]	wenn unter den Basen Arsen nachgewiesen wurde, wird H_2S eingeleitet	
	Niederschl.	Filtrat
	As_2S_3	nach Entfernung des H_2S durch Erwärmen: **Phosphorsäure** 1. mit $AgNO_3$ s. o. S. 20. 2. mit $ClNH_4$, NH_4OH u. $MgSO_4$ weisser kryst. Niederschl. v. $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ 3. mit Salpeters. u. viel Molybdaens. NH_4 gelber kryst. Niederschlag: $PO_4(NH_4)_3 10MoO_3$. **Chromsäure** 1. von H_2S unter Abscheidung von S zu Cr_2O_3 reducirt (s. Basen) 2. mit Alcohol u. verd. H_2SO_4 erwärmt: Grünfärbung, Geruch n. Aldehyd 3. mit conc. Salzsäure erwärmt, Geruch nach CrO_2Cl_2 4. mit H_2O_2 in schwach saurer Lösung Blaufärbung, welche beim Schütteln in Aether übergeht.

Abtheilung B.

Ein anderer Theil des Baryumniederschlages wird mit Na_2CO_3 gekocht, filtrirt, mit Essigsäure angesäuert, mit NH_4Cl, NH_4OH und einer reichl. Menge $CaCl_2$ versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Natronlauge extrahirt.

Rückstand	Lösung
Oxalsauer Kalk unlöslich in Essigs., löslich in HCl und HNO_3 bei Glühen zu $CaCO_3$ bez. CaO.	**Weinsaurer Kalk** die alkalische Lösung wird beim Erhitzen gallertig; der Niederschlag löst sich aber wieder in Essigsäure.

Abtheilung C.

Durch $BaCl_2$ unvollständig fällbar und deshalb in der ursprünglichen Substanz zu suchen sind:

Borsäure.

1. Die trockne Substanz wird mit conc. H_2SO_4 und Alcohol übergossen, der Alcohol brennt beim Umrühren mit grüngesäumter Flamme.
2. Die wässer. Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert; ein Curcumastreifen halb eingetaucht und bei 100° getrocknet, wird roth, mit NaOH oder Na_2CO_3 befeuchtet blau bis grünschwarz.

Fluorwasserstoffsäure.

wird aus ihren Salzen durch conc. H_2SO_4 entbunden und ätzt Glas.

Abtheilung D.

Der durch $AgNO_3$ erzeugte Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und, wenn in der ursprünglichen Lösung vorher HCN nachgewiesen worden war, im Porzellantiegel geglüht. Es entweicht $(CN)_2$; es bleibt AgCl, AgBr, AgJ. Dieser Niederschlag wird mit Wasser und wenig verd. H_2SO_4 übergossen, bleibt mit einem Körnchen Zink eine Zeit lang stehen und wird filtrirt. Ausgeschieden hat sich Silber; das Filtrat enthält

Chlor-, Brom- und Jodzink.

1. Eine Probe wird mit Chlorwasser versetzt und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt.

Violettfärbung: Jod,
Orangefärbung: Brom.

wenn Jod vorhanden ist, wird so lange Chlorwasser hinzugefügt, bis die violette Färbung verschwindet; ist noch Brom vorhanden, so erscheint jetzt der Schwefelkohlenstoff orange.

2. Eine andere Probe wird nach dem Neutralisiren filtrirt, mit $K_2Cr_2O_7$ versetzt, zur Trockne abgedampft und mit H_2SO_4 destillirt. Es entwickeln sich rothbraune Dämpfe von CrO_2Cl_2, welche in verd. Ammoniak aufgefangen werden. Diese Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert. Giebt Bleizucker einen gelben Niederschlag ($PbCrO_4$), so beweist dies die Anwesenheit von Chlor in der destillirten Substanz.

3. Durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $AgNO_3$ werden nicht gefällt

Salpetersäure
Chlorsäure } s. o.

Essigsäure.

1. $FeCl_3$ färbt die Lösung der neutralen essigsauren Salze roth. Beim Kochen scheidet sich bas. essigsaures Eisen aus.
2. Beim Kochen mit wenig Alcohol u. Schwefelsäure bildet sich der am Geruch kenntliche Essigäther.

Zweiter Theil.

Physiologisch-chemische Untersuchungsmethoden.

I. Monosaccharide.

1. Zuckerreactionen.

In einem kleinen, tarirten Becherglase wird 1 g Traubenzucker abgewogen und in wenig destillirtem Wasser gelöst; die Lösung wird auf 100 ccm aufgefüllt.

1. Moore's Probe.

   Die Zuckerlösung wird im Reagensglase mit etwa $^1/_4$ Vol. Natronlauge (ca. 10 %ig) gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich gelb bis braun, Geruch nach Caramel.

2. Trommer's Probe.

   Die Zuckerlösung wird mit etwa $^1/_4$ Vol. Natronlauge und dann tropfenweise unter Umschütteln so lange mit einer entsprechend verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt, bis die anfangs klare, lasurblaue Flüssigkeit sich eben zu trüben beginnt, und über der Flamme gelinde erwärmt; es scheidet sich ein rother Niederschlag [Cu, Cu_2O, Cu (OH)] ab.

3. Wismuthprobe:

   a) nach Böttger. Die Zuckerlösung wird mit einer etwa erbsengrossen Menge basisch salpetersauren Wismuths und dann mit einer reichlichen Menge Soda so lange versetzt, bis sich von diesem beim Erwärmen nichts mehr löst. Dann wird einige Minuten stark gekocht, das weisse Wismuthpulver wird durch Reduction schwarz;

   b) mit Almén-Nylanders Reagens.

      Reagens: 4 g Seignettesalz werden in 100 Theilen 10%iger Natronlauge gelöst und mit 2 g basisch salpetersaurem Wismuth eine Zeit lang auf dem Wasserbade digerirt, das Gelöste nach dem Abkühlen abgegossen.

      Die Zuckerlösung wird mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Reagens einige Minuten gekocht, die Flüssigkeit färbt sich schwarz.

4. Phenylhydrazinprobe.

   Reagens: im 10 ccm Messcylinder werden gemischt 1 ccm Eisessig, 1 ccm Wasser, 2 ccm Phenylhydrazin.

Etwa $^1/_3$ Reagensglas der Zuckerlösung wird mit 1 ccm des essigsauren Phenylhydrazins gemischt und bis $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich (aus sehr verdünnten, unreinen Lösungen erst nach dem Erkalten) ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Phenylglykosazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ ab. Mikroskopische Untersuchung (Fig. 1). Bestimmung des Schmelzpunktes: 204° C. (Fig. 2).

Fig. 1. Phenylglykosazon.

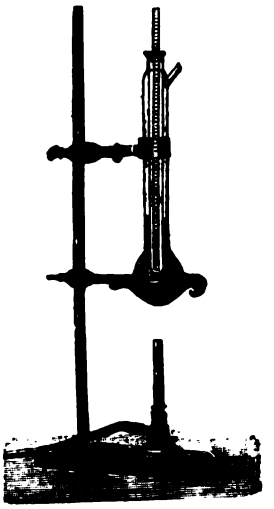


Fig. 2. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

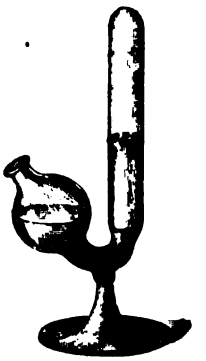


Fig. 3. Gährungsröhrchen.

5. Gährungsprobe.

In einem Reagensglase wird die Zuckerlösung mit einem etwa erbsengrossen Stücke Presshefe kräftig geschüttelt und in das Gährungskölbchen übergefüllt. Es entwickelt sich nach einiger Zeit beim Stehen an einem warmen Ort Kohlensäure (farbloses, geruchloses Gas, von Natronlauge absorbirt). (Fig. 3.)

Probe von Molisch-Udránszky[1]). Etwa 1 ccm Wasser wird mit 1 Tropfen der Zuckerlösung und 1Tropfen 15%iger alkoholischer α-Naphtollösung versetzt. Dann lässt man bei geneigtem Reagensglase 1—2 ccm conc. Schwefelsäure unter die zu prüfende Lösung fliessen. An der Grenze beider Flüssigkeiten entsteht zunächst ein grüner Ring (in Folge eines geringen Nitrat- oder Nitritgehaltes der Schwefelsäure) und über diesem nach kurzer Zeit ein rothvioletter Ring. Bewirkt man durch vorsichtiges Schütteln, indem man das Reagensglas gleichzeitig unter der Wasserleitung abkühlt, eine Mischung beider Flüssigkeiten, so nimmt dies Gemisch einen blaurothen bis dunkelblauen Farbenton an und zeigt vor dem Spectroskop einen nach einiger Zeit verschwindenden Streifen zwischen D und E und eine Verdunklung des violetten und blauen Endes des Spectrums. Dieselbe Reaction geben alle anderen Kohlenhydrate und manche Eiweisskörper.

---

[1]) Molisch, Monatshefte f. Chem. 7, 168. Udránszky, Z. f. physiol. Chem. 12, 355. Luther. Berlin 1890. E. Grosser.

2. Reactionen auf Pentosen und Pentosane.

Angewendet: 1% Lösung von Gummi arabicum.

1. Tollens Phloroglucinprobe[1]): Eine Probe der Lösung wird mit der etwa $1^1/_2$fachen Menge conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) und einer kleinen Messerspitze Phloroglucin im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich kirschroth und zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E*. Bei weiterem Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit, man erhitzt noch 2—3 Minuten weiter und kühlt im Strahl der Wasserleitung schnell und vollkommen ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser und löst in Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt den Absorptionsstreifen. Anstatt den Niederschlag abzufiltriren, kann man ihn nach E. Salkowski unmittelbar durch Schütteln mit Amylalkohol lösen.

2. Tollens Orcinprobe[2]) wird entsprechend der Phloroglucinprobe mit Orcin angestellt. Die Lösung färbt sich erst roth, dann violett, sie trübt sich. Man kühlt ab, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn in Alkohol; oder man schüttelt, was vorzuziehen ist, ohne zu filtriren nach E. Salkowski mit Amylalkohol. Die Anfangs violette Lösung färbt sich allmählig grün und zeigt dann einen Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D*.

Fügt man vor dem Erhitzen zu der mit Orcin und Salzsäure versetzten Probe einen Tropfen Eisenchloridlösung, so färbt sich die Lösung in kurzer Zeit intensiv grün. (M. Bial[3]).)

Bestimmung von Pentosen und Pentosanen durch Ueberführung in Furfurol. B. Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 36, S. 239, 1902.

Nachweis von Glucuronsäure. C. Neuberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 32, 2395, 1899. P. Mayer, Berl. klin. Woch. 1903, No. 13. K. v. Alfthan, Arch. f. exp. Path. Bd. 47, 417, 1902.

3. Bestimmung des Drehungsvermögens eines Zuckers.

Das Drehungsvermögen eines Stoffes ist der Winkel, um welchen die Ebene des polarisirten Lichtes gedreht wird durch die 1 cm lange Schicht einer Lösung, welche in 1 ccm 1 g des optisch aktiven Stoffes enthält. Es ist abhängig von der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur.

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l.}$$

α der beobachtete Drehungswinkel,
c optisch wirksamer Stoff in 100 ccm,
l Länge des Beobachtungsrohres.

Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$.

d Glucose $C_6H_{12}O_6$ + 52,8°
d Fructose - — 93°
d Galactose $C_6H_{12}O_6$ + 80,5°

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 29 S. 1204, 1896.

[2]) B. Tollens Hdb. d. Kohlenhydrate. Bd. II S. 73, 1895. E. Salkowski, Vorkommen von Pentosen im Harn. Z. f. physiol. Chemie, Bd. 27 S. 507, 1899.

[3]) Berl. klin. Wochenschr. 1903 No. 18

Herstellung der Lösung. Ein etwa 25 ccm fassendes, mit Marke versehenes Kölbchen wird sorgfältig gereinigt und getrocknet, indem man es mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol und Aether ausspült und letzteren durch Aussaugen an der Wasserstrahlpumpe entfernt. Zur Bestimmung seines Inhaltes wird es zuerst trocken gewogen, dann mit Wasser gefüllt und wieder gewogen.

Man wiegt nun in einem Bechergläschen etwa 2 g des Zuckers genau ab, löst diesen in wenig Wasser und bringt die Lösung unter Nachspülen mit kleinen Mengen von Wasser vollständig in das Kölbchen, füllt genau bis zur Marke auf und schüttelt um.

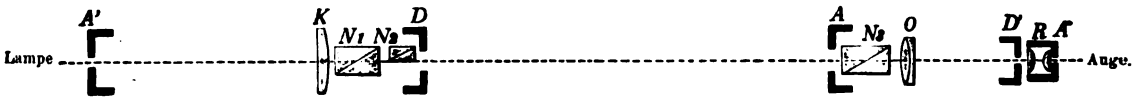
Halbschattenapparat.

(Franz Schmidt & Haensch, Berlin S.)

F. Fernrohr.
l. Lupen.
n. Nonius.
K. Kreisscheibe mit Trieb *T*.

A. Das mit dem drehbaren Theilkreis und dem Fernrohr fest verbundene analysirende Nikol N_2.
R. Einlagerinne für das Beobachtungsrohr.
P. Der mit einem Kreissegment *h* versehene, bewegliche Polarisator N_1.

Fig. 4.



Optische Einrichtung eines Halbschattenapparates nach Lippich.

Beobachtung im Polarisationsapparate. Man trocknet die Beobachtungsröhre durch Hindurchschieben eines Stückchens Filtrirpapier oder Watte, füllt sie mit der Lösung bis fast zum Ueberlaufen, legt unter Vermeidung einer Luftblasenbildung die planparallele Glasplatte auf, schraubt die Metallhülse auf, wischt von aussen sorgfältig ab und legt die Röhre in die Rinne *R*.

Durch Ausziehen und Einschieben des Oculars von *F* wird die Stelle gefunden, bei welcher die Linie, die das Gesichtsfeld in zwei gleich grosse Hälften theilt, ohne Anstrengung der Akkomodation vollkommen scharf erscheint. Dann sucht man durch Drehen des Triebes *T* diejenige Stelle auf, bei welcher beide Gesichtsfeldhälften genau gleich dunkel erscheinen. Erweist sich beim Versuch der Einstellung das ganze Gesichtsfeld in Folge der Lösung zu stark verdunkelt, so hellt man dasselbe dadurch auf, dass man mittelst des Hebels *h* den Winkel, unter dem die beiden Nicols N_1 und N_2 gegen einander geneigt sind, ein wenig vergrössert.

Man liest mit Hilfe des Nonius ab. Der Kreis auf der Scheibe des Apparates ist in halbe Grade getheilt, 30 Theile des Nonius entsprechen 29 halben Graden, d. h. jeder Theil des Nonius ist um 1 Minute kleiner als ein Theil des Kreises. Man stellt fest, ob die Scheibe, von ihrem Mittelpunkte aus gedacht, gegen den Nullpunkt des Nonius nach rechts oder links verschoben ist, um wie viel ganze Grade, halbe Grade und Minuten. Man macht etwa 10 Ablesungen, indem man durch kleine Drehungen an dem Triebe Ungleichheit und wieder Gleichheit in der Helligkeit beider Gesichtsfeldhälften erzeugt.

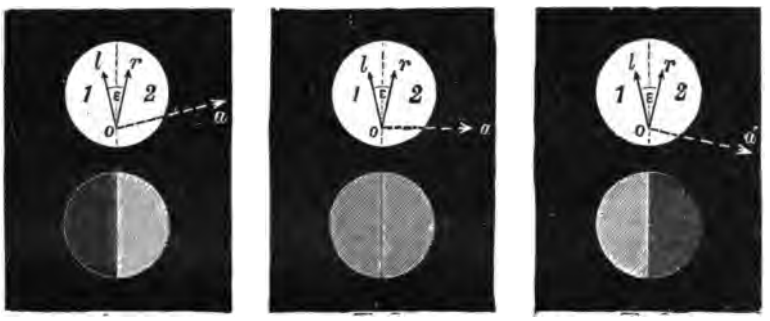


Fig. 5. Gesichtsfeld eines Halbschattenapparates.

Hierauf füllt man die Beobachtungsröhre mit Wasser und kontrolirt den Nullpunkt des Apparates bei der Stellung des Hebels *h*, bei welcher die Beobachtung vorgenommen wurde. Er wird meist um wenige Minuten nach rechts oder links verschoben sein. Diesen Werth subtrahirt oder addirt man zu dem bei der Zuckerlösung gefundenen Drehungswinkel und erhält so α.

Aus α berechnet man unter Berücksichtigung der Concentration und der Länge des Beobachtungsrohres das Drehungsvermögen.

4. Bestimmung der Menge des Traubenzuckers.

a) Polarisation.

Die Menge des Zuckers in einer Lösung ergiebt sich aus der Gleichung

$$c_x = \frac{\alpha \,.\, 100}{52{,}8\ l}.$$

Benutzt man ein Rohr von der Länge $\frac{100}{52{,}8} = 189{,}4$ mm bezw. $\frac{100}{2 \,.\, 52{,}8}$ $= 94{,}7$ mm, so ist $c_x = \alpha$ bezw. $2\ \alpha$, d. h. der Gehalt an Traubenzucker in 100 ccm Flüssigkeit ist gleich dem abgelesenen Drehungswinkel oder doppelt so gross.

Trüber oder stark gefärbter Harn wird vor der Polarisation mit Bleizucker (auf ein Reagensglas eine gute Messerspitze voll) geschüttelt und durch ein trockenes Filter

filtrirt. Ist der Harn eiweisshaltig, so versetzt man ihn mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure und etwas Kochsalzpulver, misst, kocht, füllt nach dem Abkühlen auf das Anfangsvolumen auf und filtrirt durch ein trocknes Filter.

Zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harn genügt der billigere Halbschattenapparat nach Mitscherlich von Franz Schmidt & Haensch, dessen Polarisator statt des Nikols N_2 eine Laurent'sche Quarzplatte enthält. Seine Scala mit Nonius gibt Grade und Zehntelgrade bez. Traubenzuckerprocente und -zehntelprocente an.

b) Titrirung mit Fehlingscher Lösung.

Fehlingsche Lösung enthält gleiche Theile

1. Kupfersulfatlösung. 34,64 g $CuSO_4 + 5\,H_2O$ in 500 ccm.

2. Seignettesalz-Natronlauge. 173 g weinsaures Kaliumnatrium werden in warmem Wasser gelöst, mit 100 ccm, die 51 g NaOH enthalten, versetzt und auf 500 ccm aufgefüllt.

20,2 ccm der mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnten Fehlingschen Lösung werden reducirt von 0,1 g Glucose.

In ein Kölbchen oder eine tiefe Porcellanschale werden mit der Pipette 10 ccm Fehlingscher Lösung und 40 ccm Wasser gebracht. Dann lässt man aus der mit einer etwa 0,5 % Zuckerlösung gefüllten Bürette eine Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung einfliessen und erhitzt zum Sieden. Aus der blaugefärbten Flüssigkeit scheidet sich rothes Kupferoxydul ab. Die Flüssigkeit selbst ist noch blau gefärbt. Man setzt nun weiter cubikcentimeterweise Zuckerlösung hinzu, kocht nach jedem Zusatze auf und prüft die Farbe der Flüssigkeit. Ist die Blaufärbung vollkommen verschwunden, so weiss man zunächst auf einen Cubikcentimeter genau, wieviel Zuckerlösung zur Entfärbung von 10 ccm Fehlingscher Lösung erforderlich ist. Man macht nun einen neuen Versuch, bei welchem man einen halben Cubikcentimeter weniger Zuckerlösung zur Fehlingschen Lösung hinzusetzt und kocht etwa eine Minute. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so macht man einen weiteren Versuch, indem man noch einen halben Cubikcentimeter weniger hinzufügt. Zu der nunmehr schwach blaugefärbten Flüssigkeit setzt man zehntelcubikcentimeterweise Zuckerlösung, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Die Vollkommenheit der Reduction controllirt man in der Weise, dass man Proben durch ein mit Wasser angefeuchtetes, kleines doppeltes Filter in ein Reagensglas hineinfiltrirt, das Filtrat, welches kein suspendirtes Kupfer enthalten darf, mit einigen Tropfen Essigsäure übersättigt und mit einem Tropfen verdünnter Ferrocyankaliumlösung versetzt. Enthält die Lösung noch Kupferionen so entsteht rothbraunes Ferrocyankupfer.

Sind bei der ersten Titrirung zur Entfärbung von 10 ccm Fehlingscher Lösung weniger als 6 ccm der Zuckerlösung erforderlich, so verdünnt man die zu untersuchende Flüssigkeit so, dass sie etwa halbprocentig ist. Gebraucht man mehr, so verwendet man entsprechend weniger Fehlingsche Lösung.

c) Wägung des reducirten Kupfers nach F. Allihn.[1])

Erforderliche Lösungen

1. Kupfersulfatlösung. 34,64 g kryst. Kupfervitriol in 500 ccm.

2. Seignettesalz-Kalilauge. 173 g weinsaures Kalium Natrium und 125 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt.

Asbestfilter[2]): Ein Stück Rohr aus Kaliglas wird vor dem Gebläse zu einer dünnen Röhre ausgezogen; der weitere Theil sei etwa 12 cm lang. In dasselbe legt man einen Platinconus und über denselben eine 1—2 cm hohe Schicht fein zerzupften, sanft zusammengedrückten Asbests, welcher zuvor ausgeglüht und nach einander mit heisser Natronlauge, kochendem Wasser, Salpetersäure und wieder kochendem Wasser behandelt worden war. Es wird über der Flamme unter Durchsaugen von Luft getrocknet und, nachdem es eine Zeitlang im Exsiccator gestanden hat, gewogen.

30 ccm der Kupferlösung und 30 ccm der Seignettesalz-Kalilauge werden mit 60 ccm Wasser in einer etwa 300 ccm fassenden Porcellanschale über dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit lässt man aus einer Pipette 25 ccm der Zuckerlösung, welche nicht mehr als 1 % Zucker enthalten darf, fliessen, erhitzt wieder zum Sieden und kocht zwei Minuten lang. Dann giesst man alsbald die blaue Flüssigkeit von dem sich zu Boden senkenden Kupferoxydul ab durch das Asbestfilter, wäscht den Niederschlag unter Decantiren mit heissem Wasser und bringt ihn dann vollständig auf das Filter. Man verdrängt das Wasser durch dreimaliges Aufgiessen von Alcohol, den Alcohol durch Aether und trocknet vollständig im Luftbade. Nunmehr befestigt man die Filterröhre mittelst eines durchbohrten Korkens an einem Kippschen

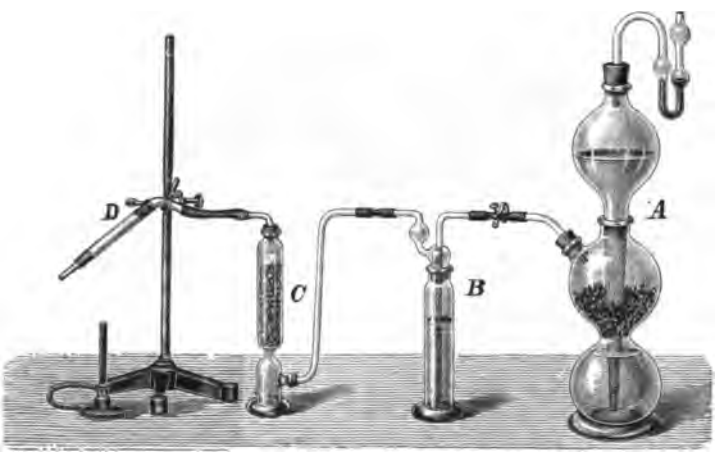


Fig. 6.

A Kipp'scher Apparat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, *B* Drechsel'sche Waschflasche mit conc. Schwefelsäure, *C* Thurm mit Natronkalk, *D* Asbestfilter mit dem zu reducirenden Kupferoxydul.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 22. 51. 1880.

[2]) vgl. O. Lohse, Ber. 32. 2142. E. Pflüger, Untersuchungen über die quantitative Analyse des Traubenzuckers, Arch. f. ges. Physiol. Bd. 69 S. 399. 1898.

Wasserstoffapparat, leitet zehn Minuten Wasserstoff durch den Apparat und erhitzt das Filter bis zur völligen Reduktion. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt.

Jetzt befestigt man das Asbestfilter wieder an der Saugflasche, löst das Kupfer in reiner Salpetersäure, wäscht mit heissem Wasser, Alcohol und Aether, trocknet und wiegt. Das Mittel aus dem Gewicht des leeren Filters vor und nach der Analyse zieht man von dem Gewicht des mit Kupfer beladenen Filters ab.

Fig. 7.
Apparat zum Filtriren mit Druckdifferenz.
A Körting'sche Wasserstrahlpumpe mit Schutzflasche und Manometer.
B Flasche mit Asbestfilter.
C Woulf'sche Flasche mit 2 Goochtiegeln.

Aus der Menge des so gefundenen Kupfers berechnet man mit Hilfe der beigegebenen Tabelle den Traubenzucker.

Tabelle

zur Ermittelung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg
10	6,1	47	24,4	84	42,8	121	61,6	158	80,7	195	100,0
11	6,6	48	24,9	85	43,4	122	62,1	159	81,2	196	100,5
12	7,1	49	25,4	86	43,9	123	62,6	160	81,7	197	101,0
13	7,6	50	25,9	87	44,4	124	63,1	161	82,2	198	101,5
14	8,1	51	26,4	88	44,9	125	63,7	162	82,7	199	102,0
15	8,6	52	26,9	89	45,4	126	64,2	163	83,3	200	102,6
16	9,0	53	27,4	90	45,9	127	64,7	164	83,8	201	103,1
17	9,5	54	27,9	91	46,4	128	65,2	165	84,3	202	103,7
18	10,0	55	28,4	92	46,9	129	65,7	166	84,8	203	104,2
19	10,5	56	28,8	93	47,4	130	66,2	167	85,3	204	104,7
20	11,0	57	29,3	94	47,9	131	66,7	168	85,9	205	105,3
21	11,5	58	29,8	95	48,4	132	67,2	169	86,4	206	105,8
22	12,0	59	30,3	96	48,9	133	67,7	170	86,9	207	106,3
23	12,5	60	30,8	97	49,4	134	68,2	171	87,4	208	106,8
24	13,0	61	31,3	98	49,9	135	68,8	172	87,9	209	107,4
25	13,5	62	31,8	99	50,4	135	69,3	173	88,5	210	107,9
26	14,0	63	32,3	100	50,9	137	69,8	174	89,0	211	108,4
27	14,5	64	32,8	101	51,4	138	70,3	175	89,5	212	109,0
28	15,0	65	33,3	102	51,9	139	70,8	176	90,0	213	109,5
29	15,5	66	33,8	103	52,4	140	71,3	177	90,5	214	110,0
30	16,0	67	34,3	104	52,9	141	71,8	178	91,1	215	110,6
31	16,5	68	34,8	105	53,5	142	72,3	179	91,6	216	111,1
32	17,0	69	35,3	106	54,0	143	72,9	180	92,1	217	111,6
33	17,5	70	35,8	107	54,5	144	73,4	181	92,6	218	112,1
34	18,0	71	36,3	108	55,0	145	73,9	182	93,1	219	112,7
35	18,5	72	36,8	109	55,5	146	74,4	183	93,7	220	113,2
36	18,9	73	37,3	110	56,0	147	74,9	184	94,2	221	113,7
37	19,4	74	37,8	111	56,5	148	75,5	185	94,7	222	114,3
38	19,9	75	38,3	112	57,0	149	76,0	186	95,2	223	114,8
39	20,4	76	38,8	113	57,5	150	76,5	187	95,7	224	115,3
40	20,9	77	39,3	114	58,0	151	77,0	188	96,3	225	115,9
41	21,4	78	39,8	115	58,6	152	77,5	189	96,8	226	116,4
42	21,9	79	40,3	116	59,1	153	78,1	190	97,3	227	116,9
43	22,4	80	40,8	117	59,6	154	78,6	191	97,8	228	117,4
44	22,9	81	41,3	118	60,1	155	79,1	192	98,4	229	118,0
45	23,4	82	41,8	119	60,6	156	79,6	193	98,9	230	118,5
46	23,9	83	42,3	120	61,1	157	80,1	194	99,4	231	119,0

Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg	Cu mg	Trbz. mg
232	119,6	271	140,6	310	162,0	349	183,7	388	206,0	426	228,0
233	120,1	272	141,1	311	162,6	350	184,3	389	206,5	427	228,6
234	120,7	273	141,7	312	163,1	351	184,9	390	207,1	428	229,2
235	121,2	274	142,2	313	163,7	352	185,4	391	207,7	429	229,8
236	121,7	275	142,8	314	164,2	353	186,0	392	208,3	430	230,4
237	122,3	276	143,3	315	164,8	354	186,6	393	208,8	431	231,0
238	122,8	277	143,9	316	165,3	355	187,2	394	209,4	432	231,6
239	123,4	278	144,4	317	165,9	356	187,7	395	210,0	433	232,2
240	123,9	279	145,0	318	166,4	357	188,3	396	210,6	434	232,8
241	124,4	280	145,5	319	167,0	358	188,9	397	211,2	435	233,4
242	125,0	281	146,1	320	167,5	359	189,4	398	211,7	436	233,9
243	125,5	282	146,6	321	168,1	360	190,0	399	212,3	437	234,5
244	126,0	283	147,2	322	168,6	361	190,6	400	212,9	438	235,1
245	126,6	284	147,7	323	169,2	362	191,1	401	213,5	439	235,7
246	127,1	285	148,3	324	169,7	363	191,7	402	214,1	440	236,3
247	127,6	286	148,8	325	170,3	364	192,3	403	214,6	441	236,9
248	128,1	287	149,4	326	170,9	365	192,9	404	215,2	442	237,5
249	128,7	288	149,9	327	171,4	366	193,4	405	215,8	443	238,1
250	129,2	289	150,5	328	172,0	367	194,0	406	216,4	444	238,7
251	129,7	290	151,0	329	172,5	368	194,6	407	217,0	445	239,3
252	130,3	291	151,6	330	173,1	369	195,1	408	217,5	446	239,8
253	130,8	292	152,1	331	173,7	370	195,7	409	218,1	447	240,4
254	131,4	293	152,7	332	174,2	371	196,3	410	218,7	448	241,0
255	131,9	294	153,2	333	174,8	372	196,8	411	219,3	449	241,6
256	132,4	295	153,8	334	175,3	373	197,4	412	219,9	450	242,2
257	133,0	296	154,3	335	175,9	374	198,0	413	220,4	451	242,8
258	133,5	297	154,9	336	176,5	375	198,6	414	221,0	452	243,4
259	134,1	298	155,4	337	177,0	376	199,1	415	221,6	453	244,0
260	134,6	299	156,0	338	177,6	377	199,7	416	222,2	454	244,6
261	135,1	300	156,5	339	178,1	378	200,3	417	222,8	455	245,2
262	135,7	301	157,1	340	178,7	379	200,8	418	223,3	456	245,7
263	136,2	302	157,6	341	179,3	380	201,4	419	223,9	457	246,3
264	136,8	303	158,2	342	179,8	381	202,0	420	224,5	458	246,9
265	137,3	304	158,7	343	180,4	382	202,5	421	225,1	459	247,5
266	137,8	305	159,3	344	180,9	383	203,1	422	225,7	460	248,1
267	138,4	306	159,8	345	181,5	384	203,7	423	226,3	461	248,7
268	138,9	307	160,4	346	182,1	385	204,3	424	226,9	462	249,3
269	139,5	308	160,9	347	182,6	386	204,8	425	227,5	463	249,9
270	140,0	309	161,5	348	183,2	387	205,4				

d) Bestimmung des Traubenzuckers mit Th. Lohnsteins Gährungssaccharometer.[1])

In einer kleinen Reibschale werden etwa 2 g frischer Presshefe mit 6 ccm Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrieben. Dann bringt man von der zu untersuchenden Flüssigkeit (Harn) mittelst einer Pravaczschen Spritze genau 0,5 ccm auf die Oberfläche des Quecksilbers in der Kugel *K*, befreit die Spritze durch wiederholtes Ausspritzen mit Wasser von den zurückgebliebenen Resten der Zuckerlösung und giebt mit ihr 0,1—0,2 ccm des Hefebreis zur Zuckerlösung. Nunmehr setzt man den mit Wachs-Vaseline bestrichenen Stöpsel auf den Hals der Kugel so, dass das seitlich an ihm befindliche Loch und die entsprechende Oeffnung am Halse der Kugel übereinander zu liegen kommen, hängt die Skala auf das Rohr des Apparates, stellt durch geringes Neigen des Apparates das Quecksilber auf die Nulllinie der Skala ein und dreht den Stöpsel so, dass die Löcher am Kugelhals nicht mehr communicieren.

Man überlässt nun die Zuckerlösung der Gährung, zweckmässig so, dass man den Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäss aus emaillirtem Eisen stellt, welches durch ein Nachtlicht auf 32—38° geheizt wird.

Man kühlt auf Stubentemperatur ab und liest den Stand der Quecksilberkuppe an der Skala ab, welche die Traubenzuckerprocente für 20° C. angiebt.

Nach Beendigung der Bestimmung dreht man den Stöpsel langsam, bis die Löcher im Kugelhals wieder übereinanderstehen; sind sie durch das Schmiermittel verstopft, so stösst man einen dünnen Draht hindurch. Man entfernt den Glasstöpsel, lässt unter der Wasserleitung Wasser auf die Kugel fallen, bis die Zuckerlösung (Harn) mit der Hefe weggespült ist, und entfernt das Wasser mit Filtrirpapier oder Wattebausch. (Weiteres siehe in der dem Apparat beigegebenen Beschreibung.)

Fig. 8. Gährungssaccharometer nach Th. Lohnstein.

[1]) Münch. med. Wochenschrift 1899. No. 50.

II. Disaccharide.

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. Reducirt nicht: eine 1 %ige Rohrzuckerlösung wird mit Natronlauge und unter Umschütteln tropfenweise mit Kupfersulfat versetzt. Das Kupfer löst sich mit lasurblauer Farbe, beim Erwärmen scheidet sich kein Kupferoxydul ab.

2. Dreht rechts: $[\alpha]_D^{20} + 66{,}5°$.

3. Gespalten in 1 Mol. d Glucose und 1 Mol. d Fructose.

a) durch Säuren:

Eine Probe der Rohrzuckerlösung wird im Reagensglase mit einigen Tropfen Salzsäure kurze Zeit gekocht. Dann wird sie unter der Wasserleitung vollkommen abgekühlt, mit einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt und Natronlauge hinzugefügt, bis sich die Flüssigkeit stark bläut. Es wird noch weiter tropfenweise Kupfersulfatlösung unter Umschütteln bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben und erwärmt: Reduction. Phenylhydrazinprobe in der mit Natronlauge vorsichtig neutralisirten und mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit: Glucosazon.

Seliwanoffs Probe:[1]) Die Zuckerlösung wird mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure und etwas Resorcin erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen tiefroth und lässt allmählich einen braunrothen Farbstoff ausfallen, der sich in Alkohol wieder mit tiefrother Farbe löst.

b) durch Invertin:

α) Hefe: 100 ccm einer 2 %igen Rohrzuckerlösung werden mit 4 g stärkefreier Hefe und 10 Tropfen 10 %iger alkoholischer Thymollösung in der Wärme stehen gelassen. Nach einiger Zeit entnimmt man Proben von etwa 5 ccm, erhitzt im Reagensglase

[1]) Ber. d. deutsch-chem. Ges. 20. 181. 1887. C. Neuberg, Ueber die Farbenreaktionen von Zuckern. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 31. S. 565. 1901.

nach Zusatz einiger Tropfen Kupferacetatlösung zum Sieden, filtrirt, setzt zum Filtrat Natronlauge und erwärmt: Reduktion.

Um die Grösse der stattgefundenen Inversion zu bestimmen misst man nach etwa 1 Stunde 25 ccm ab, versetzt mit 1 g essigsaurem Natrium und 1 ccm 30%iger Eisenchloridlösung, erhitzt im kochenden Wasserbade, misst die Menge, filtrirt und polarisirt.

β) Dünndarmschleimhaut: 5 g der Dünndarmschleimhaut vom Hund, Schwein etc. werden mit 50 ccm einer 5%igen Rohrzuckerlösung und 1 ccm 10%iger alkoholischer Thymollösung 1 Stunde in der Wärme digerirt. Die Mischung wird mit 2 g essigsaurem Natrium und 2 ccm einer 30%igen Eisenchloridlösung im kochenden Wasserbade eine Zeitlang erhitzt und wie in α weiter behandelt.

Durch Titriren mit Fehlingscher Lösung kann man die Menge des gebildeten Invertzuckers bestimmen (0,5 g reduziren 97 ccm Fehlingscher Lösung + 4 Vol. Wasser). Will man die Menge des neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzuckers ermitteln, so bestimmt man das Drehungsvermögen der Lösung, berechnet die Menge des ihm entsprechenden Rohrzuckers und erhöht diese um ein Drittel des durch Titrirung ermittelten Rohrzuckerwerthes.[1])

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Reducirt: 0,5 g in 1%iger Lösung 67,5 ccm Fehlingscher Lösung + 4 Vol. Wasser. Kochdauer 2 Minuten.

Dreht: $[\alpha]_D + 137°$.

Gespalten durch Säuren und Maltase in 2 Mol. d Glucose.

Phenylmaltosazon $C_{12}H_{20}O_9 (N_2H.C_6H_5)_2$ in 75 Th. koch. Wassers löslich.

Darstellung s. u. S. 37.

Lactose (Milchzucker) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Reducirt: 0,5 g in 1%iger Lösung 74 ccm Fehlingscher Lösung, Kochdauer 4 Minuten, wird deshalb zweckmässiger gravimetrisch bestimmt.

Dreht: $[\alpha]_D + 52{,}5°$.

Gespalten durch Säuren und Lactase in 1 Mol. d Glucose und 1 Mol. d Galactose.

Phenyllactosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$ in 80—90 Th. heissem Wasser löslich.

Darstellung s. u. S. 78.

[1]) O. v. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten S. 524. 827. 815. Braunschweig 1895.

III. Polysaccharide.

Stärke.

Microscopische Untersuchung verschiedener Stärkearten mit und ohne Jodzusatz.

Herstellung von Stärkekleister. 5 g Kartoffelstärke werden mit 200 ccm Wasser in einer emaillirten Eisenschale kalt gut durchgerührt und unter Umrühren bis zum Aufwallen erhitzt. Microscopische Untersuchung mit und ohne Jodzusatz.

Verzuckerung von Stärkekleister.

1. Durch Kochen mit Säuren.

50 ccm des 2 %igen Stärkekleisters werden mit 40 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure und einigen Bimssteinstückchen, anfangs unter Umschütteln, in einem Kölbchen auf dem Drahtnetz gekocht. Von Zeit zu Zeit wird eine kleine Probe in ein Reagensglas abgegossen. Diese wird unter der Wasserleitung abgekühlt und mit einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs blau, dann blauroth, braun und schliesslich nur schwach gelb. (Bildung von Dextrinen.)

Andere Proben werden, nachdem sie abgekühlt worden sind, mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung und mit Natronlauge bis zum Auftreten der lasurblauen Farbe versetzt; es wird dann noch weiter tropfenweise Kupfersulfatlösung zugesetzt, solange als sich der entstehende Niederschlag beim Umschütteln noch löst und erwärmt. Es erfolgt Abscheidung von Kupferoxydul. Um zu zeigen, dass diese Reduction auf der Anwesenheit von Traubenzucker beruht, wird der Rest der Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Natronlauge vorsichtig bis zur Bräunung von Curcumapapier versetzt und die Bräunung durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Essigsäure zum Verschwinden gebracht. Eine Probe dieser Flüssigkeit wird mit essigsaurem Phenylhydrazin erhitzt. Es erfolgt Abscheidung von Glucosazon.

2. Durch Diastase.

α) Je 20 ccm 1 % Stärkekleisters werden versetzt mit je 5, 10 und 20 Tropfen Speichel, der zuvor mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt worden ist. Von Zeit zu Zeit werden aus jedem Reagensglase kleine

Proben abgenommen und in ihrem Verhalten zu Jod geprüft: Das Stärkegemisch wird zuerst blau, dann blaurot, braun, nach einiger Zeit färbt es sich nicht mehr mit Jod. Je nach der Menge des zugesetzten Ferments (Amylase) treten die Reaktionen mit verschiedener Geschwindigkeit ein. Andere Proben werden auf ihr Reduktionsvermögen geprüft.

β) 50 ccm 2 % Stärkekleisters werden im Becherglase mit 5 ccm unverdünnten Speichels bei 30—40° C. bis zum Verschwinden der Jodreaktion (Herausnahme kleiner Proben) stehen gelassen. Dann wird durch Zusatz weniger Tropfen einer verdünnten Essigsäure (1 : 20) angesäuert; das Mucin scheidet sich ab. Das Volumen der Lösung wird gemessen und die Lösung durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. Eine Probe wird mit essigsaurem Phenylhydrazin erhitzt; erst beim Erkalten erfolgt Abscheidung von Maltosazon. Die Anwesenheit von Dextrin ergiebt sich durch Vergleich des Drehungs- und Reductionsvermögens.

Darstellung von Maltose.

100 g Stärke werden mit 1 Liter Wasser gut verkleistert und mit 50 ccm Speichel oder dem Infus von 75 g geschrotenen Malzes (Malz mit der doppelten Menge Wasser und 1 % Toluol 24 Stunden digerirt, durch Gaze abgepresst und filtrirt) 1 Stunde auf 60° C. erwärmt. Diese Flüssigkeit bleibt nach Zusatz von 10 ccm Toluol bei Zimmertemperatur bis zum nächsten Tage stehen, wo sie zum Sieden erhitzt und auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur zum Syrup eingedampft wird. Dieser wird wiederholt erst mit 96%igem, dann mit 90%igem siedendem Alkohol extrahirt. Der durch langsames Abdunsten des Alkohols erhaltene, nur wenig gefärbte Syrup erstarrt nach Zusatz von etwas krystallisirter Maltose innerhalb einiger Tage krystallinisch. Durch Waschen mit wenig Methylalkohol wird die Mutterlauge entfernt, die Krystalle werden aus 90%igem Aethylalkohol umkrystallisirt.

Speichel.

Reaction: Gelbes Curcumapapier nicht gebräunt, rothes Lakmuspapier schwach, rothes Lakmoidpapier stark gebläut.

Nachweis von Rhodankalium: 1—2 ccm Speichel werden durch einige Tropfen Eisenchloridlösung mehr oder weniger stark roth gefärbt. Controllversuch mit Wasser.

Nachweis von Jodkalium nach Einnahme von 0,2 g in Gelatinekapseln.

Nachweis von Nitrit direkt und nach Einnahme von 0,5 g Natriumnitrat in Gelatinekapseln. (Spült man den Mund mit einer Lösung von Natriumnitrat aus, so lässt sich in der Lösung nach dem Ausspeien sofort Nitrit nachweisen.)

IV. Fette.

Acroleinreaction.

Eine kleine Menge Fett wird im trockenen Reagensglase mit etwa der doppelten Menge saurem, schwefelsaurem Kalium erhitzt. Es entweichen stechende, zu Thränen reizende Dämpfe, welche einen mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchteten Papierstreifen schwärzen.

Schmelzpunkt.

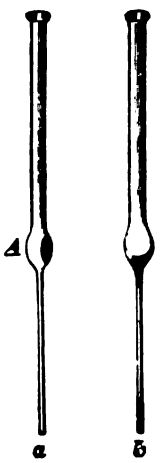


Fig. 9. Röhrchen zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.

a) vor, b) nach dem Schmelzen.

In ein bei *A* aufgeblasenes Glasrohr bringt man eine kleine Menge des geschmolzenen Fettes bezw. der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren, welche man wie in Figur *a* erstarren lässt. Man schmilzt unten zu und erwärmt das so beschickte Röhrchen (am besten erst nach 24stündigem Liegen) neben einem Thermometer in einem mit kaltem Wasser gefüllten Becherglase allmählig. Die Temperatur, bei welcher der Fetttropfen herabzufliessen beginnt, notirt man als „Anfangspunkt des Schmelzens", die Temperatur, bei welcher er vollständig durchsichtig erscheint, als „Endpunkt des Schmelzens".

Säurezahl.

Die Säurezahl giebt die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd an, welche zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren erforderlich ist.

Man löst 1—2 g des Fettes in 15—25 ccm eines für Phenolphtalein neutralen Gemisches von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol und titrirt unter Anwendung von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ normal-alkoholischer Kalilauge.

Verseifungszahl.

Die Verseifungs- oder Köttsdorfersche Zahl giebt an, wie viel Milligramme Kaliumhydroxyd zur vollständigen Verseifung von 1 g neutralem Fett erforderlich sind.

Zur Bestimmung bedarf man:

1. Fuselfreien Alkohols nach Waller: Man schüttelt Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er deutlich gefärbt ist, lässt einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und Mangansuperoxyd abgeschieden hat, filtrirt, fügt eine Messerspitze Calciumcarbonat hinzu und destillirt aus einem mit der Wurtz'schen Röhre oder dem Le Bel-Henninger'schen Apparat versehenen Kolben so, dass in 20 Minuten ca. 50 ccm übergehen. Vom Destillate kocht man wiederholt ca. 10 ccm mit 1 ccm syrupöser Kalilauge und lässt 20—30 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der Alkohol zum Gebrauch aufgefangen, jedoch nicht zur Trockene abdestillirt.

2. ca. $^1/_2$ normal-alkoholische Kalilauge. 30 g aus Alkohol gereinigtes Kaliumhydroxyd werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit dem nach Waller gereinigten Alkohol auf 1 l aufgefüllt. Man lässt einen Tag stehen und giesst von dem, was sich abgeschieden hat, vorsichtig in die Vorrathsflasche ab.

Zur Stellung des Titers wiegt man ca. 1 g völlig reine, krystallisirte Oxalsäure $C_2O_4H_2 + 2\,H_2O$ genau ab, löst in Wasser, fügt einige Tropfen 1 %iger alkoholischer Phenolphtalein-Lösung hinzu und lässt aus einer Bürette die Kalilauge hinzufliessen, bis bleibende Rothfärbung eintritt.

126 g Oxalsäure werden neutralisirt durch 56 g Kaliumhydroxyd.

3. ca. $^1/_2$ Normalsalzsäure. Man verdünnt 73 ccm conc. Salzsäure (spez. Gewicht 1,12) auf 1 l. Man titrirt mit dieser Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtalein die alkoholische Kalilauge.

1 bis 2 g des Fettes werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen von 150—200 ccm Inhalt abgewogen. Zu demselben lässt man aus einer Bürette mit Glashahn 25 ccm der alkoholischen Kalilauge fliessen. Man bedeckt das Kölbchen mit einem Trichter, erwärmt auf dem schon vorher angeheizten Wasserbade unter öfterem Umschwenken zum schwachen Sieden und erhält in demselben etwa 30 Minuten. Dann fügt man 25 ccm Wasser hinzu, lässt erkalten und titrirt nach Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_2$ Normalsalzsäure. Da man weiss, wie viel Cubikcentimetern Salzsäure die angewendeten 25 ccm Kalilauge entsprachen und wie viel Cubikcentimetern Kalilauge, d. h. Milligramm Kaliumhydroxyd, die Salzsäure äquivalent ist, so ergiebt sich aus der Titrirung die Menge Kaliumhydroxyd, welche von der angewendeten Fettmenge bei der Verseifung gebunden wurde.

Der Titre der Kalilauge verändert sich allmählig, muss also vor jeder Versuchsreihe mit der Salzsäure neu gestellt werden. Die Bürette ist nach dem Gebrauch mit destillirtem Wasser zu reinigen und der Glashahn aus einander zu nehmen.

Jodzahl.

Die Jodzahl giebt an, wie viel Procente Jod ein Fett aus alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Quecksilberchlorid zu binden vermag und bildet demnach ein Mass für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren (Oelsäuren). Sie wird bestimmt nach der Methode von Hübl.

Für die Bestimmung der Jodzahl sind erforderlich:

1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und sodann beide Lösungen vereinigt. Die Flüssigkeit darf erst nach 6–12stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden, da sich der Titre Anfangs rasch ändert. Aber auch später nimmt die Stärke der Jodlösung allmählig etwas ab, so dass der Titre vor jeder neuen Versuchsreihe neu gestellt werden muss.

Die Jodlösung wird in einer dunklen Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt.

2. Natriumhyposulfitlösung, 24 g im Liter.

Titrestellung: Man löst 3,8740 g Kaliumbichromat in Wasser und füllt zum Liter auf. Von dieser Lösung lässt man 20 ccm in eine Stöpselflasche fliessen, in welche man vorher 10 ccm 10%iger Jodkaliumlösung und 5 ccm conc. Salzsäure gebracht hat. Hierdurch werden 0,2 g Jod in Freiheit gesetzt. Man lässt nun aus der Bürette Natriumhyposulfit zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, dann setzt man etwas lösliche Stärke hinzu und lässt unter kräftigem Umschütteln tropfenweise so viel Hyposulfitlösung hinzufliessen, dass die Blaufärbung der Stärke verschwindet und die klare Flüssigkeit blaugrün erscheint.

Man wiegt in kleinen Gläschen von ölsäurereichen Fetten 0,3—0,4 g, von festen Fetten 0,8—1 g genau ab und bringt sie in eine 5—800 ccm fassende, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche, löst in Chloroform (meist genügen 10 ccm) völlig auf und lässt mittelst einer Pipette 25 ccm Jodlösung zufliessen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert, d. h. stets dieselbe Tropfenzahl nachfliessen lässt. Nach frühestens 6 Stunden versetzt man mit 20 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und fügt 400 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich dabei ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so bringt man ihn durch weiteren Zusatz von Jodkalium in Lösung. Man lässt nun unter oftmaligem Umschwenken so lange Hyposulfitlösung zufliessen, bis die wässerige Lösung nur schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas gelöste Stärke hinzu und titrirt bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Die Fettmenge muss so gewählt sein, dass nur etwa $^2/_3$ der angewendeten Jodmenge absorbirt werden.

Gleichzeitig mit dem Fettversuch stellt man einen Versuch ohne Fett auf und titrirt in gleicher Weise. Aus der Differenz der verbrauchten Menge Natriumhyposulfit berechnet man die Menge des vom angewendeten Fette gebundenen Jods.

V. Bestandtheile des Eigelbs.

Das Gelbe von 5—10 Eiern wird mit Alkohol so lange ausgekocht, als sich der Alkohol noch gelb färbt. In Alkohol unlöslich: coagulirtes Vitellin, in Alkohol löslich: Fette und Lecithin.

Vitellin.

Nachweis von Phosphor: s. S. 43.

Nachweis von Eisen: Eine kleine Menge wird im Reagensglase mit wenig Schwefelammonium übergossen und gelinde erwärmt; Schwarzfärbung. Controllversuch mit Casein.

Eiweissreactionen: s. S. 46.

Fett und Lecithin.

Der Alkohol wird in einem Topf von emaillirtem Eisenblech auf dem Wasserbade völlig verdunstet und der Alkoholrückstand mit 25—50 g krystallisirtem Barythydrat und 200—400 ccm Wasser unter zeitweisem Ersatz des Verdampfenden etwa 1 Stunde gekocht.

A. In Wasser unlöslich: Barytseifen gemischt mit Cholesterin und Lutein.

B. In Lösung bleiben: Cholin, glycerinphosphorsaures Baryum und der Ueberschuss von Baryumhydroxyd.

A. Die in Wasser unlöslichen Massen werden nach dem Erkalten zerrieben und mit siedendem Alkohol völlig ausgekocht. In Lösung geht das Lutein und Cholesterin. Beim Einengen des Alkohols scheiden sich noch geringe Mengen von Barytseifen ab, die durch Filtration entfernt werden. Der Alkoholrückstand erstarrt krystallinisch, durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol ist das Cholesterin, s. u. S. 63, leicht rein zu gewinnen.

Trennung der Fettsäuren.

Die Barytseifen werden fein gerieben und mit Salzsäure übergossen. Durch Schütteln mit Aether werden die Fettsäuren in Lösung gebracht. Der Aether wird auf dem geschützten Wasserbade verdunstet. Der Aether-

rückstand wird mit Kalilauge genau neutralisirt und mit basisch essigsaurem Blei in einem Erlenmeyerkölbchen gefällt. Die ausfallenden Bleiseifen werden mit Wasser gewaschen, im Leuchtgasstrome getrocknet und mit Aether extrahirt.

a) In Aether lösliche Bleiseifen: Oelsäure.

Die ätherische Lösung der Bleiseifen wird durch wiederholtes Schütteln mit kleinen Mengen von Salzsäure im Schütteltrichter zerlegt und das Bleichlorid abgelassen. Wenn die wässerige Lösung nach dem Schütteln blaues Lakmoidpapier röthet, wird die Salzsäure abgelassen und die ätherische Lösung mit Wasser bis zum Verschwinden der Rothfärbung von blauem Lakmoidpapier geschüttelt. Der Aether wird verdunstet und der Aetherrückstand im Leuchtgasstrome getrocknet. Die Oelsäure erstarrt in der Kälte und schmilzt bei + 14° C., Säurezahl 198,6, Jodzahl 90,07.

b) In Aether unlösliche Bleiseifen: Palmitinsäure, Stearinsäure.

Sie werden mit Alkohol übergossen, erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis blaues Lakmoidpapier geröthet wird. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt vom schwefelsauren Blei ab und engt ein, indem man durch Zusatz von Wasser den Alkohol verdrängt. Man lässt erkalten, filtrirt die Fettsäuren ab, wäscht sie mit Wasser, trocknet auf Filtrirpapier und zerlegt sie durch Krystallisation aus Alkohol in verschiedene Fractionen, deren Schmelzpunkt und Säurezahl man bestimmt.

B. In die wässerige Lösung wird so lange Kohlensäure eingeleitet, bis Curcumapapier nicht mehr gebräunt wird. Dann saugt man den kohlensauren Baryt ab und dampft das Filtrat zum Syrup ein. Diesen extrahirt man mit Alkohol.

a) In Alkohol unlöslich: Glycerinphosphorsaurer Baryt.

Eine Probe desselben löst man in Wasser, dampft in einem Porzellanschälchen mit starker Salpetersäure ab und weist mit molybdänsaurem Ammoniak die Phosphorsäure nach.

b) In Alkohol löslich: Cholin. $N\begin{matrix}(CH_3)_3\\ CH_2CH_2OH\\ OH\end{matrix}$

Nachdem der Alkoholextrakt einen Tag gestanden hat, filtrirt man und versetzt tropfenweise mit Platinchlorid, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzteren filtert man ab, wäscht ihn mit Alkohol, löst in wenig Wasser und lässt durch langsames Verdunsten das Cholinchloroplatinat auskrystallisiren.

Platinbestimmung: Man wiegt in einem Porzellantiegel 0,2—0,3 g des lufttrocknen Cholinchloroplatinats genau ab, erhitzt bei aufgelegtem Deckel Anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wiegt.

VI. Eiweiss.

Prüfung auf Stickstoff.

1. Eine kleine Menge, auf dem Platinblech erhitzt, giebt Geruch nach verbrannten Federn.
2. Eine etwa erbsengrosse Menge der vollkommen trocknen feinpulverisirten Substanz wird in der Reibschale mit dem mehrfachen Volumen gepulverten Natronkalkes [2 Theile Calciumhydroxyd, 1 Theil Natriumhydroxyd] verrieben und in ein trockenes Reagensglas gefüllt. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak.
3. Lasseigne's Probe: Eine ebenfalls etwa erbsengrosse Menge der trocknen Substanz wird in einem vollkommen trockenen Reagensglase mit einem erbsengrossen Stückchen zwischen Filtrirpapier abgepressten, metallischen Natriums sehr vorsichtig so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr aufsteigen, etwaige ölige Produkte der trockenen Destillation werden durch Erhitzen und Auswischen mit Filtrirpapier aus dem oberen Theile des Reagensglases entfernt. Nach völligem Abkühlen giesst man in das Reagensglas 1—2 ccm Alkohol und wartet, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. Dann verdünnt man mit Wasser, filtrirt und prüft auf Cyankalium [und Schwefelkalium].

Schwefel.

Prüfung auf Schwefel nach M. Siegfried[1]): Man erhitzt eine kleine Menge der Substanz im Glührörchen. Es entweicht Schwefelwasserstoff, welcher eine dünne in das Röhrchen hineingehaltene, mit Bleiacetat getränkte Papierrolle schwärzt.

Bestimmung des Schwefels nach v. Asboth-Düring[2]). 0,5 bis 1 g der Substanz werden mit 10 g calcinirter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd (am besten mit einer Spiritusflamme) zuerst sehr vorsichtig erwärmt. Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, verstärkt man allmählig die Flamme und erhitzt bis die Schmelze dünnflüssig wird. Man lässt erkalten, löst in heissem Wasser, bringt die Lösung in einen nicht zu kleinen Erlenmeyerkolben und giesst zu derselben durch einen aufgesetzten Trichter allmählig in kleinen Mengen bromhaltige Salzsäure. Ist das Natriumcarbonat völlig zersetzt, so kocht man bis das Brom verschwunden ist, filtrirt durch ein aschefreies Filter, erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum (weiter s. u. S. 81).

Phosphor.

1. Nachweis und Bestimmung nach A. Neumann[3]). 1 bis 1,5 g Casein werden in einem etwa dreiviertel Liter fassenden Kolben aus Jenenser Glas, der in

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 27, S. 346, 1899.
[2]) Ebenda Bd. 22, S. 281, 1896.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 115, 1902.

einem Halter schräg befestigt wird, mit 10 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) übergossen. Man erwärmt mit kleiner Flamme, bis die Substanz sich gelöst hat und die Entwicklung brauner Nitrosedämpfe geringer wird. Dann lässt man aus einem in einem Glasringe hängenden Tropftrichter, dessen Fuss zu einer Capillare ausgezogen ist, tropfenweise langsam von demselben Säuregemisch zufliessen, indem man gleichzeitig die Flamme allmählich in entsprechender Weise steigert. Von Zeit zu Zeit unterbricht man den Säurezusatz und sieht zu, ob sich die Flüssigkeit im Kolben bei weiterem Erhitzen dunkler färbt. Ist letzteres der Fall, so fährt man mit dem Säurezusatz und Erhitzen fort. Bleibt die Lösung schwach gelb gefärbt, so erhitzt man weiter, bis sie fast farblos ist. Man lässt abkühlen und versetzt unter Abkühlen an der Wasserleitung mit 140 ccm Wasser und 50 ccm 50 %iger Ammonnitratlösung. (Hat man zum Aufschliessen einer Substanz mehr als 40 ccm des Säuregemischs gebraucht, so ist mit entsprechend mehr Wasser zu verdünnen und Ammonnitrat zu versetzen.) Man erhitzt nun bis Blasen aufzusteigen beginnen und giebt zur Flüssigkeit 40 ccm einer 10 %igen, kalt gelösten und filtrirten Ammonmolybdatlösung. Man schüttelt den entstandenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak etwa eine halbe Minute gründlich durch einander und lässt 15 Minuten in einem Stativringe stehen.

Der Niederschlag wird unter Decantiren mit Eiswasser durch ein mit Eiswasser angefeuchtetes Faltenfilter von 5—6 ccm Radius bis zum Verschwinden der sauren Reaction für Lakmus gewaschen.

Nunmehr giebt man das Filter in den Kolben hinein zur Hauptmenge der Fällung, fügt etwa 150 ccm Wasser hinzu, zertheilt durch heftiges Schütteln das Filter durch die ganze Flüssigkeit und löst den gelben Niederschlag, indem man aus einer Bürette gemessene Mengen Halb-Normalnatronlauge hinzufügt, unter beständigem Schütteln und ohne zu erwärmen eben gerade zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Sodann wird noch ein Ueberschuss von 5—6 ccm Halb-Normalnatronlauge hinzugefügt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis mit den Wasserdämpfen kein Ammoniak mehr entweicht (Prüfung mit feuchtem Lackmuspapier). Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung wird durch Hinzufügen von 6—8 Tropfen Phenolphtaleinlösung die Flüssigkeit stark geröthet und der Ueberschuss an Alkali durch Halbnormalsäure zurückgemessen.

Die Rechnung ergiebt sich auf Grund der Gleichung

$$2\,(NH_4)_3PO_4 \cdot 24\,MoO_3 \cdot 4\,HNO_3 + 56\,NaOH = 24\,Na_2MoO_4 + 4\,NaNO_3 + 2\,Na_2HPO_4 + 32\,H_2O + [6\,NH_3].$$

Nach ihr entsprechen 56 NaOH 2 Atomen P.

2. Aufschliessung nach A. Neumann, Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, Lösung des Phosphormolybdats in Ammoniak, Fällung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat und Wägung als pyrophosphorsaure Magnesia.

Der wie unter 1. erhaltene Niederschlag von Phosphormolybdat wird mit verdünnter Molybdänlösung [240 ccm Molybdänlösung[1]), 60 ccm conc. Salpetersäure, 300 ccm Wasser] bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen und in 100 ccm warmem 2½ % Ammoniak gelöst. Man lässt abkühlen und setzt langsam unter Umrühren ca. 20 ccm Magnesiamixtur (55 g Magnesiumchlorid und 70,0 g Salmiak werden in 650 ccm Wasser gelöst und mit Ammonik [spec. Gew. 0,96] auf 1 l aufgefüllt, filtrirt) hinzu. Nach 12 Stunden wird durch ein aschefreies Filter filtrirt. Der Niederschlag wird mit 2½ % Ammoniaklösung bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und wieder in verdünnter Salzsäure auf dem Filter gelöst, das Filter mit heissem

[1]) Molybdänlösung: In einen Liter-Mischcylinder werden 660 ccm conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 gegossen. Darauf werden 75 g Ammoniummolybdat unter Zusatz von etwas Ammoniak in erwärmtem dest. Wasser in einem Becherglase gelöst und diese Lösung nach dem Abkühlen in die Salpetersäure gegossen. Das Ganze wird auf 1 l aufgefüllt.

Wasser gewaschen. Zu der salzsauren Lösung fügt man einige Tropfen Magnesiamixtur und übersättigt wieder unter Umrühren mit Ammoniak. Man lässt wieder 12 Stunden stehen und sammelt den Niederschlag auf einem Gooch-Neubauertiegel, wäscht mit $2^1/_2$ % Ammoniaklösung, der man etwas Ammoniumnitrat hinzusetzt, trocknet zuerst sehr vorsichtig und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

Eiweissreactionen.

Blutserum oder Hühnereiweiss, letzteres nachdem es durch ein Stück Gaze hindurchgepresst worden ist, wird mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, mit verdünnter Salzsäure (20 ccm offic. Salzsäure auf 1 Liter Wasser) so lange versetzt, bis ein Tropfen der Lösung rothes Lakmoidpapier nur noch ganz schwach bläut, und durch ein Faltenfilter filtrirt.

1. Beim Erwärmen der neutralen Eiweisslösung scheidet sich coagulirtes Eiweiss in Flocken ab. (Acidalbumine und Alkalialbuminate coaguliren nicht.)

   Bestimmung der Gerinnungstemperatur: Ein Reagensglas wird zu etwa $^1/_3$ mit der Eiweisslösung gefüllt und an einem Halter befestigt. In das Reagensglas stellt man ein Thermometer. Man taucht das Reagensglas in ein grösseres, mit Wasser gefülltes Becherglas, erwärmt Anfangs mit kleiner, dann mit grösserer Flamme und beobachtet die Temperatur, bei welcher sich das Eiweiss in Flocken abscheidet. (Fig. 10.)

Fig. 10.
Apparat zur Bestimmung der Gerinnungstemperatur von Eiweiss.

2. Auch aus einer schwach alkalisch reagirenden Eiweisslösung entsteht beim Kochen und nachträglichem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure ein flockiger Niederschlag.
3. Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und dem etwa gleichen Volumen einer gesättigten Glauber- oder Kochsalzlösung erzeugt einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.
4. Mit einigen Tropfen Essigsäure und ein wenig Ferrocyankaliumlösung entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst.
5. Hellers Probe. Man bringt in ein Reagensglas die Eiweisslösung, füllt ein zweites etwa zu einem Drittel mit conc. Salpetersäure und schichtet, indem man beide Reagensgläser fast horizontal hält, die Eiweisslösung vorsichtig über die Salpetersäure; an der Grenze beider Flüssigkeiten entsteht eine Schicht von Acidal-

bumin, das in der kalten überschüssigen Salpetersäure unlöslich ist.

Die unter 2—5 aufgeführten Reactionen dienen auch zum Nachweis von Eiweiss im Harn.

6. Biuretreaction. Die Eiweisslösung wird mit etwa dem halben Volumen Natronlauge und tropfenweise mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt; die Flüssigkeit färbt sich Anfangs schwach blauroth, bei weiterem Zusatz der Kupferlösung blau.
7. Xanthoproteïnsäurereaction. Eine Eiweisslösung oder ein fester Eiweisskörper, z. B. Caseïn, wird mit conc. Salpetersäure erwärmt; das Eiweiss färbt sich gelb und, wenn es nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung mit Ammoniak übersättigt wird, orange.
8. Millons Reagens (eine salpetrige Säure enthaltende Lösung von Mercurinitrat) erzeugt in Eiweisslösungen eine Fällung, die sich beim Kochen roth färbt.
9. Adamkiewicz Reaction. In ein Gemisch von 2 Theilen Eisessig (Glyoxalsäure) und 1 Theil conc. Schwefelsäure wird eine kleine Menge Eiweiss eingetragen; die Flüssigkeit färbt sich, besonders bei gelindem Erwärmen, purpurroth.
10. Die Eiweisslösung wird mit Natronlauge und einem Tropfen Bleiacetatlösung gekocht, es bildet sich schwarzes Schwefelblei; beim Uebersättigen mit Salzsäure entweicht Schwefelwasserstoff.
11. Eiweiss wird gefällt aus wässeriger, nicht zu verdünnter neutraler bis schwach saurer, salzhaltiger Lösung durch Alkohol, Chromsäure und chromsaure Salze, Picrinsäure; aus stark essigsaurer oder salzsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure, aus mässig salzsaurer durch Jodkaliumjodquecksilber, aus schwach essigsaurer durch Gerbsäure, aus schwach alkalischer durch Sublimat, aus neutraler oder saurer Lösung durch basisch essigsaures Blei bei Vermeidung eines Ueberschusses oder Zusatz von Ammoniak u. a. m.

Quantitative Bestimmung des Eiweisses.[1])

Princip. Ertheilt man einer salzhaltigen Lösung (1—2 % ClNa) durch Zusatz von verdünnter Essigsäure die geeignete Reaction, so fällt das Eiweiss (Albumin und Globulin) beim Erhitzen vollständig aus.

Ausführung der Bestimmung im Harn des Nephritikers. Durch einen Vorversuch ermittelt man die Menge Essigsäure, welche zur vollkommenen Abscheidung des Eiweiss erforderlich ist. Hierzu misst man

[1]) Analyse des Harns von Neubauer und Vogel, bearbeitet von Huppert. Wiesbaden 1898. S. 840.

Proben von 10 ccm Harn ab, versetzt dieselben mit 3, 4 etc. Tropfen einer 2 %igen Essigsäure, erhitzt eine Zeitlang im kochenden Wasserbade und filtrirt. Giebt das Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyankalium keine Spur von Trübung, so hat die Probe die richtige Acidität. Man misst dann vom Harn je nach dem Eiweissgehalt 25 bis 100 ccm ab, versetzt mit der entsprechenden Menge Essigsäure, erhitzt im kochenden Wasserbade und kocht auf dem Drahtnetz auf. Man wartet, bis die Flocken sich gesenkt haben, giesst die Flüssigkeit durch ein aschefreies, bei 110° in einem Gläschen wie Fig. 11 oder einem Goochtiegel aus Porcellan getrocknetes und gewogenes Filter. Dann bringt man mit kochendem Wasser und mit Hülfe eines Gummiwischers (ein Glasstab, über dessen einem Ende ein Stück Gummischlauch gezogen ist) die Flocken vollständig auf das Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis eine Probe des ablaufenden Wassers keine Chlorreaktion giebt. Das Filter wird jetzt dreimal mit Alkohol vollgefüllt, der Alkohol durch Aether verdrängt; nach Verdunsten des letzteren wird das Filter mit dem Niederschlag bei 110° getrocknet, man lässt im Exsiccator über Chlorcalcium erkalten und wiegt. Man trocknet solange, bis das Gewicht in einer Stunde um weniger als 1 Milligramm abnimmt.

Fig. 11.

Zur Bestimmung des Aschegehaltes wird das Filter mit dem Niederschlag in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel verkohlt. Die Kohle wird wiederholt mit heissem Wasser extrahirt. Letzteres wird durch ein kleines aschefreies Filter in ein Becherglas filtrirt und zunächst mit einer Glasplatte bedeckt bei Seite gestellt. Das Filter mit der extrahirten Kohle wird auf dem Wasserbade getrocknet und dann im Porzellandreieck so lange in der Flamme erhitzt, bis der Tiegelinhalt weiss ist. Nunmehr lässt man erkalten, dampft das vorher gewonnene Wasserextrakt in demselben Tiegel auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den mit dem Deckel bedeckten Tiegel sammt Inhalt noch einmal ganz kurze Zeit bis zur beginnenden Rothgluth. Nach dem Erkalten wird der Tiegel gewogen.

Bestimmung des Globulins im Harn und in serösen Flüssigkeiten nach J. Pohl. Arch. f. exp. Path., Bd. 20, S. 426. 1886.

VII. Der Magensaft und seine Wirkungen.

1. Wirkung von Pepsin bei Gegenwart von Salzsäure auf Eiweiss.

Pepsin 1. Schleimhautinfus: Ein frischer Schweinemagen wird durch nicht zu kräftiges Abspülen mit Wasser gereinigt. Die Schleimhaut wird abgezogen, auf dem Wiegebrett fein zerhackt und in 1500 ccm Salzsäure von 0,5 % eingetragen. Man lässt unter zeitweisem Umrühren 24 Stunden stehen und filtrirt durch eine doppelte Lage von Gaze.

2. Käufliches Präparat.

Salzsäure: Conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,12 ca. 25 %ig) wird mit Leitungswasser auf das hundertfache verdünnt.

Fibrin: Gerinnsel aus Rindsblut, mit Wasser blutfrei gewaschen, frisch oder in Glycerin aufbewahrt.

Versuch nach E. Brücke.

Um die Abhängigkeit der Pepsinwirkung von der Menge des Pepsins zu zeigen verdünnt man den Schleimhautinfus mit der gleichen Menge Wasser und füllt

1. ein Reagensglas mit 15 ccm 0,25 %iger Salzsäure
2. - - - 12 - 0,25 - - 3 ccm Schleimhautinfus
3. - - - 9 - 0,25 - - 6 - -
4. - - - 6 - 0,25 - - 9 - -

Man bringt in jedes eine gleich grosse Fibrinflocke stellt die Gläser in ein auf 30—40° erwärmtes Wasserbad und beobachtet die Zeit, innerhalb der sich die Fibrinflocke löst.

Zur Prüfung der Verdauungskraft des Magensaftes kann man auch etwa 1 mm dicke Scheibchen von gekochtem Hühnereiweiss benutzen. Sie werden vom Magensaft des gesunden Menschen in 3—4 Stunden gelöst.

Verfahren von Mett. Arch. f. Physiol. 1894. S. 68. A. Samojloff, Arch. des sciences biolog. de St. Pétersbourg. Bd. 2. S. 699. 1893.

Grützners Versuch.[1])

Bereitung von Carminfibrin. 1 g Carmin wird mit Ammoniak in einer Reibschale verrieben. Die Lösung wird zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, auf 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. In dieser Lösung bleibt gut

[1]) P. Grützner, Ueber eine neue Methode Pepsin colorimetrisch zu bestimmen. Pflüg. Arch., Bd. 8, S. 452.

ausgewaschenes Fibrin 24 Stunden liegen. Durch Auswaschen in fliessendem Wasser wird der Ueberschuss von Carmin entfernt. Das so gefärbte Fibrin wird in einer 0,1 %igen wässerigen Thymollösung aufbewahrt.

Man lässt eine kleine Menge des Carminfibrins in 0,1 %iger Salzsäure quellen, löst 0,5—1 g Pepsin in 50 ccm 0,1 %iger Salzsäure und füllt je ein Reagensglas mit

1. 15 ccm 0,1 %iger Salzsäure
2. 10 - 0,1 - - und 5 ccm Pepsinlösung.
3. 5 - 0,1 - - - 10 - -
4. — — - 15 - -

Man legt ferner mit Hilfe von Scheere und Pincette 4 Häufchen von je 1 g des in Salzsäure gequollenen Carminfibrins neben einander auf weisses Filtrirpapier und wirft dieselben möglichst schnell nach einander in obige Reagensgläser. Von Zeit zu Zeit mischt man den Inhalt, indem man die Reagensgläser mit dem Daumen verschliesst und umdreht. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst in Probe 4, dann in 3 und 2, 1 bleibt farblos.

Treten die Unterschiede zwischen 3 und 4 nicht deutlich hervor, so ist eine schwächere Pepsinlösung zu verwenden.

Produkte der Pepsinverdauung.

15 g feuchtes Fibrin werden mit 50 ccm 0,2 %iger Salzsäure übergossen: das Fibrin quillt.

Hierauf werden 50 ccm 0,2 %iger Salzsäure, in welchen 1,0 g Pepsin aufgelöst wurden, oder 50 ccm des Schleimhautinfuses hinzugefügt und in ein auf 30—40° C. erwärmtes Wasserbad gestellt. Innerhalb einer Viertelstunde ist der grösste Theil des Fibrins gelöst; man giesst durch Gaze vom Ungelösten ab und lässt noch weitere 5—10 Minuten in der Wärme stehen. Dann versetzt man die Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Natronlauge, bis sie nicht mehr sauer, sondern ganz schwach alkalisch auf Lakmuspapier reagirt, und beseitigt den geringen Alkaliüberschuss durch einige Tropfen sehr verdünnter Essigsäure. Man erhält je nach der Intensität bezw. Dauer der Pepsinwirkung einen mehr oder weniger reichlichen „Neutralisationsniederschlag“. Derselbe wird abfiltrirt. Das Filtrat giebt, vorausgesetzt, dass das Pepsin nicht zu lange auf das Eiweiss eingewirkt hat, die folgenden, für primäre Albumosen charakteristischen

Albumosenreactionen:[1])

1. bei tropfenweisem Zusatz von conc. Salpetersäure Niederschlag, der sich beim gelinden Erwärmen löst und beim Abkühlen unter der Wasserleitung wieder erscheint,

[1]) W. Kühne u. R. H. Chittenden, Ueber Albumosen. Z. f. Biol. Bd. 20 ff. E. Salkowski, Ueber die Wirksamkeit erhitzter Fermente, den Begriff des Peptons und die Hemialbumose Kühnes, Virch. Arch. Bd. 81, S. 559.

2. mit Essigsäure und Kochsalz, sowie
3. mit Essigsäure und Ferrocyankalium Niederschläge, die sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder erscheinen,
4. starke Biuretprobe.

Löst sich der bei 2. und 3. erhaltene Niederschlag beim Erwärmen nicht völlig, so versetzt man 50 ccm des Filtrats vom Neutralisationsniederschlage mit 1 g Kochsalz und wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure, kocht auf und filtrirt.

Etwa 20 ccm des Filtrats sättigt man mit gepulvertem schwefelsaurem Ammoniak. Hierdurch werden die Albumosen (primäre und secundäre) fast vollkommen gefällt. Man filtrirt durch ein trockenes Filter. Eine Probe des Filtrats wird mit dem gleichen Volumen concentr. Kalilauge und tropfenweise mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt: Biuretfärbung.

Einen anderen Theil (25 ccm) des Filtrats versetzt man mit 1 g essigsaurem Natrium und 1 ccm einer 30%igen Lösung von Eisenchlorid, stumpft die Säure mit verdünnter Natronlauge ab, sodass die Lösung blaues Lakmuspapier nur schwach röthet, erhitzt zum Sieden, misst nach dem Abkühlen und filtrirt. Das Filtrat enthält Deuteroalbumosen. Zur Bestimmung ihrer Menge engt man ein, misst, bestimmt im Halbschattenapparat den Grad der Linksdrehung und berechnet, indem man für das Drehungsvermögen den Werth $[\alpha]D = 41{,}33°$ zu Grunde legt, die Menge der Deuteroalbumosen.[1])

2. Die Säuren des Mageninhalts.

Untersuchung auf Salzsäure.

Angewendete Lösungen: a) 0,1 % Salzsäure, b) 1 g Albumosenpepton gelöst in 50 ccm 0,1% Salzsäure, c) 5 Tropfen Milchsäure in 50 ccm Wasser.

a) Prüfung mit Farbstofflösungen[2]).

0,05 g Methylviolett in 100 ccm Wasser, 0,015 g Tropaeolin 00 in 100 ccm Wasser.

In je ein Reagensglas werden gefüllt einige Kubikcentimeter der Lösungen a, b und c und tropfenweise hinzugefügt

Methylviolett:

Salzsäure wird blau, Salzsäure-Pepton und Milchsäure violett,

Tropaeolin:

Salzsäure wird blauroth, Salzsäure-Pepton und Milchsäure gelb,

---

[1]) E. Schütz u. Huppert, Ueber einige quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung. Pflüg. Arch. Bd. 80, S 470. 1900.

[2]) R. van den Velden, Ueber Vorkommen und Mangel der freien Salzsäure im Magensaft bei Gastrectasie. Deutsch. Arch. f. klin. Med. Bd. 23, S. 31.

b) Prüfung mit Congopapier[1]).

Filtrirpapier mit wässeriger Lösung von Congoroth getränkt und getrocknet.

Die Lösungen, welche „freie" Salzsäure enthalten, färben das rothe Congopapier blau; solche welche „gebundene" Salzsäure enthalten oder Milchsäure in nicht zu grosser Concentration, lassen es unverändert oder färben es schwärzlich.

c) Prüfung mit Günzburg's Reagens[2]).

Reagens: 1 g Phloroglucin und 0,5 g Vanillin in 15 ccm Alkohol.

Einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit und ebenso viele Tropfen des Reagens werden unter Umschwenken und Blasen in einer Porzellanschale über kleiner Flamme vorsichtig zur Trockne eingedampft: bei Anwesenheit von freier Salzsäure färbt sich der Rückstand roth.

Untersuchung auf Milchsäure.

a) mit Eisenchlorid[3]): eine sehr stark verdünnte, nicht zersetzte Eisenchloridlösung wird auch durch sehr verdünnte Lösungen von Milchsäure kanariengelb gefärbt;

b) mit Eisenchloridkarbol: zu einer etwa 0,5%igen Phenollösung fügt man tropfenweise Eisenchloridlösung; die Flüssigkeit färbt sich amethystblau. Eine Probe dieses Reagens wird durch Salzsäure fast farblos, durch Milchsäure gelb.

Fig. 12.

Verfahren von H. Strauss[4]): Von dem filtrirten Mageninhalt bringt man 5 ccm in einen Tropftrichter oder in das Gefäss Fig. 12 und schüttelt mit 25 ccm Aether. Dann lässt man die wässerige Flüssigkeit ablaufen und schüttelt den Aether mit etwa 5 ccm Wasser, die man mit 2 Tropfen einer Lösung von 0,35 % Eisenchlorid versetzt hatte. Die Eisenchloridlösung färbt sich intensiv grün, wenn der Mageninhalt mehr als 1 ‰, schwach grün, wenn er 0,5—1 ‰ Milchsäure enthält.

Bestimmung der Acidität.

Erforderlich:

1. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. (4,0 g NaOH im Liter). 1 ccm neutralisirt 3,65 mg HCl.

2. Indicatoren. Phenolphtalein und Curcuma für geringe H'- und starke OH'-Concentrationen. Methylorange, Lakmoid u. A. für starke H'- und schwache OH'-Concentrationen.

---

[1]) R. Hösslin, Ein neues Reagens auf freie Säure. Münch. med. Woch. 1886, No. 6.

[2]) A. Günzburg, Neue Methode zum Nachweis freier Salzsäure im Mageninhalt. C. f. klin. Med. 1887, No. 40.

[3]) J. Uffelmann, Die Methoden des Nachweises freier Säuren im Mageninhalt. Z. f. klin. Med. Bd. 8, S. 392.

[4]) Modification der Uffelmann'schen Reaction. Berl. klin. Woch. 1895, No. 37.

a) Man bringt in ein Becherglas mit der Pipette 10 ccm der 0,1 %igen Salzsäure, fügt einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und lässt aus der Bürette die $^1/_{10}$ Normalnatronlauge vorsichtig einfliessen, bis die Flüssigkeit durch einen Tropfen der letzteren roth gefärbt wird. Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimer Natronlauge mit 3,65 multiplicirt, ergibt die Menge der in 10 ccm enthaltenen Salzsäure in Milligrammen.

b) Titrirt man in gleicher Weise den Mageninhalt, so erhält man auch bei Anwesenheit von Milchsäure und Peptonen die Gesamtacidität.

c) In 40 ccm der titrirten 0,1 % Salzsäurelösung löst man 4 g Albumosenpepton und titrit die Lösung unter Anwendung von blauem Lakmoid- oder Congopapier, indem man den Punkt aufsucht, wo ersteres durch einen Tropfen der Lösung nicht mehr roth oder letzteres nicht mehr blau gefärbt wird oder man titrirt bis zum Verschwinden der Reaction mit Günzburg's Reagens. Die Menge der verbrauchten Natronlauge ist das Mass für die freie bezw. physiologisch wirksame Säure.

d) Färbt ein Mageninhalt Congopapier nicht blau, so setzt man zu einer abgemessenen Menge desselben von einer titrirten etwa 0,1 % Salzsäure mehr als zur Bläuung von Congopapier erforderlich ist und titrirt den Ueberschuss nach c zurück. Man findet so das Salzsäuredeficit.

VIII. Die Wirkungen des Pancreas.

Pancreasinfus. Pancreas vom Rinde wird von Fett frei präparirt, in der Fleischmaschine oder auf dem Hackebrett zerkleinert und auf 1 g mit 1 ccm Chloroformwasser oder 25 %igem Alkohol (L. B. Mendel) einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man giesst erst durch ein grösseres, dann durch ein feineres Sieb und filtrirt durch ein Faltenfilter. Zum Filtrat des Chloroformwasserinfuses setzt man noch etwas Chloroform.

1. Diastase und Maltase.

25 ccm 1 % Stärkekleister werden in einem Becherglase mit 2 ccm des Pancreasinfuses versetzt. Von Zeit zu Zeit werden kleine Proben herausgenommen und auf ihr Verhalten zu Jodjodkalium und auf ihr Reduktionsvermögen geprüft (vgl. S. 36).

Nachdem die Jodreaction verschwunden ist, wird eine weitere Probe im Reagensglase mit 1 ccm essigsaurem Phenylhydrazin in das kochende Wasserbad gestellt. Der sich hierbei alsbald ausscheidende Eiweissniederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat im kochenden Wasserbade $1^1/_2$ Stunde weiter erhitzt: es scheidet sich Phenylglykosazon ab.

2. Steapsin.

Etwa 20 ccm Milch werden mit wässeriger Lakmuslösung blau gefärbt und in 2 Theile getheilt. Die eine Hälfte wird mit 1 ccm des Pancreasinfuses versetzt. Die andere Hälfte mit der gleichen Menge desselben Pancreasinfuses, nachdem es im Reagensglase zum Kochen erhitzt worden war. Beide Proben werden in ein Wasserbad von 30—40° gestellt. Die Probe mit dem nicht gekochten Pancreasinfus färbt sich in kurzer Zeit roth, die andere bleibt unverändert. (R. Heidenhain.)

3. Trypsin.

a) 9 ccm des Infuses werden mit 1 ccm einer 5—10 % Sodalösung gemischt. Eine Fibrinflocke wird in diesem Gemisch je nach der Ladung des Pancreas schneller oder langsamer gelöst.

b) 100 ccm des Infuses werden mit 1 g Soda und 1 ccm einer 10 % alkoholischen Thymollösung versetzt. In diese werden 10 g Casein einge-

tragen und einige Tage bei 30—40° C. stehen gelassen. Meist scheidet sich hierbei das Tyrosin in weissen, krystallinischen Massen ab (Fig. 13). Man filtrirt durch Leinwand in einen Erlenmeyerkolben, versetzt das Filtrat mit Salzsäure so, dass rothes Lakmoidpapier nur noch schwach gebläut wird, und erhitzt zum Sieden. Ein geringer Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach einigen Tagen wird der Brei auf einer Filterplatte möglichst gut abgesaugt.

Der Krystallbrei wird unter Erwärmen in Wasser gelöst, ungelöst bleibt Tyrosin, in Lösung gehen Leucin usw.

Die Mutterlauge giebt starke Biuretreaction, enthält bleischwärzenden Schwefel und giebt mit Chlor- oder Bromwasser eine violettrothe Färbung bezw. Niederschlag („Tryptophanreaction").

Fig. 13. Tyrosin.

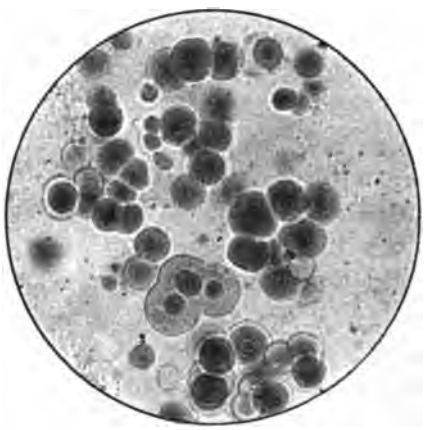


Fig. 14. Leucin.

Tyrosin $C_6H_4(OH).CH_2.CH.NH_2.COOH$.

Selbst in siedendem Wasser schwer löslich, giebt beim Kochen mit Millon's Reagens eine burgunderroth gefärbte Flüssigkeit.

Piria's Reaction. Eine etwa linsengrosse Menge Tyrosin wird mit 4 Tropfen conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit färbt sich violettroth; nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit einem Ueberschuss von $BaCO_3$ versetzt, auf stark kochendem Wasserbade erhitzt, in ein Reagensglas filtrirt und mit frisch gelöstem Eisenchlorid versetzt. Violettfärbung: tyrosinschwefelsaures Eisen.

Salzsaurer Tyrosinester: F. Röhmann. Ber. 30, 1979. 1897.

Das **Leucin**gemisch (Fig. 14): eine Probe im trocknen Röhrchen erhitzt, sublimirt und giebt einen charakterischen Geruch nach Amylamin.

Ueberführung in die salzsauren Ester: F. Röhmann, Ber. 30, 1978, in die Phenylthiohydantoine: ders. ebenda 31, Trennung der Amidosäuren durch Destillation der Ester im Vacuum: E. Fischer u. Schüler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 34 1901 ffg. u. Z. f. physiol. Chem. Bd. 33 ffg.

IX. Producte der Eiweissfäulniss.

Etwa 1 Kilo Fibrin aus Rindsblut wird mit 4 Litern Wasser, welchem 1 g saures phosphorsaures Kalium und 0,5 g schwefelsaure Magnesia zugesetzt wurden, übergossen, dazu 100—120 ccm kalt gesättigter Sodalösung gut gemischt und mit einer geringen Menge Fäces inficirt. Man schliesst den Kolben mit einem Stopfen, in welchen ein Glasrohr mit Gummischlauch eingesetzt ist, der letztere taucht in ein Gefäss mit Wasser. Der Kolben wird mit dem faulenden Inhalte unter wiederholtem Umschütteln 5—6 Tage bei etwa 40° C. digerirt[1]).

1. Mit den Wasserdämpfen aus der nicht angesäuerten Flüssigkeit sich verflüchtigende Substanzen.

Die Flüssigkeit wird ohne anzusäuern auf dem Sandbade destillirt, bis der Rückstand etwa einen halben Liter beträgt. Das stark ammoniakalische Destillat wird mit Salzsäure angesäuert (Aufbrausen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff), zur Klärung mit etwas schwefelsaurem Kupfer versetzt (Bildung von Schwefelkupfer) und filtrirt. Das klare Filtrat wird mit Aether geschüttelt, in der Weise, dass ein und dieselbe Menge Aether wiederholt mit dem gleichen Volumen des Destillates geschüttelt und die durch Auflösung von Aether in der wässerigen Lösung verloren gegangene Quantität Aether durch Nachgiessen von Aether ergänzt wird. Ist etwa die Hälfte des Destillates durch eine Portion Aether erschöpft, so wird abdestillirt und die andere Hälfte mit dem überdestillirten Aether geschüttelt.

Die ätherische Lösung wird, nachdem ihr Volumen durch Abdestilliren auf etwa 220 ccm reducirt ist, zweimal mit Natronlauge sehr anhaltend durchgeschüttelt: Die Säuren (geringe Menge flüchtiger Fettsäuren und aromatischer Säure, durch Zersetzung von Ammoniumsalzen frei geworden) und Phenole gehen dabei so gut wie vollständig in die Natronlösung über, während das Indol und Skatol in der Aetherlösung bleibt.

Dieser wird nun bei niedriger Temperatur abdestillirt und der bleibende noch etwas ätherhaltige, ölige Rückstand unter Zusatz von Natronlauge (zur Zurückhaltung etwa noch vorhandenen Phenols, sowie von Resten flüchtiger Säuren) der Destillation im Dampfstrom unterworfen, bis kleine Proben des Destillats sich völlig frei von Indol erweisen. [Zur Entwicklung

[1]) E. Salkowski, Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss. Z. f. physiol. Chem. Bd. VIII, S. 417. 1883.

des Wasserdampfes benutzt man zweckmässig einen grossen Kolben, den man zu $^2/_3$ mit Wasser füllt, welches mit ein paar Kubikcentimenter verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert ist; ein paar Stückchen Zink bewirken dann in der Hitze eine schwache Wasserstoffentwicklung, welche jedes Stossen verhindert und stundenlang eine ruhige, gleichmässige Dampfentwicklung veranlasst.] Im Kühlrohr sich ausscheidendes Indol wird mit Aether in die Vorlage gespült.

Aus dem Destillat werden Indol und Skatol mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird bei niedriger Temperatur zum grössten Theil abdestillirt, zuletzt in einem hochwandigen Gläschen verdunstet. Der Aetherrückstand, Indol (eventuell gemengt mit Skatol), erstarrt krystallinisch.

Indol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH = CH\\ NH\end{matrix}\right\rangle$ Es krystallisirt in schillernden Blättchen, welche, rein, bei 53° C. schmelzen. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich.

„Indolreaction“: Die wässrige Lösung wird mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure und alsdann tropfenweise mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit versetzt; sie färbt sich roth; aus der rothen Lösung scheidet sich ein rother Niederschlag von Nitrosoindol aus.

Indollösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge färbt sie sich violettblau, beim Ansäuern mit Salz- oder Essigsäure blau.

Ehrlich's Reaction[1]). Schüttelt man eine alkoholische Indollösung, z. B. 10ccm vom Alkoholextract der Fäces, mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylamidobenzaldehyd (1 ccm einer 5 %igen Lösung) und fügt — während des Schüttelns (10 Minuten) tropfenweise (etwa 1 ccm) — rauchende Salzsäure hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv kirschroth. Die Lösung zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen im Spectrum.

Skatol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3) = CH\\ NH\end{matrix}\right\rangle$ kann, wenn vorhanden, aus dem Indol-Skatolgemenge vom Indol durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen getrennt werden, da es mit den Wasserdämpfen leichter flüchtig ist wie Indol.

Zur Gewinnung von Skatol wird das Indol-Skatolgemenge im Becherglase durch Aufgiessen einiger Tropfen Benzol gelöst, dann Picrinsäure in Substanz zugeschüttet und unter Erhitzung des mit einem Uhrglase bedeckten Becherglases so viel Benzol zugesetzt, dass sich alles löst, wozu nur sehr wenig erforderlich ist; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei prächtig rother Nadeln. Nach dem Erkalten wird zur völligen Abscheidung der Picrinsäureverbindung etwa das doppelte Volumen Petroleumäther hinzugefügt, gut durchgerührt, nach 24 Stunden abfiltrirt, der Niederschlag möglichst vollständig aufs Filter gebracht, mit Petroleumäther nachgewaschen und durch 24stündiges Liegenlassen von anhängendem Benzol und Petroleumäther befreit, dann mit verdünnter Natronlauge destillirt. Das Indol wird zersetzt, Skatol geht ins Destillat.

Skatol krystallisirt in Blättchen, welche bei 93° schmelzen. Es ist in Wasser schwerer löslich als Indol, giebt mit salpetriger Säure keine Rothfärbung, aber eine weissliche Trübung, färbt auch den Fichtenspahn nicht. Mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge färbt es sich intensiv gelb; versetzt man die Lösung dann mit $^1/_4$ Volumen Eisessig, erhitzt zum Sieden und erhält einige Minuten darin, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich violett. Beim Durchschütteln mit Essigäther geht der Farbstoff in diesen über.

---

[1]) A. Schmidt, Münch. med. Wochenschr. 1903.

2. Mit den Wasserdämpfen aus der neutralen, bez. ammoniakalischen Lösung sich nicht verflüchtigende Substanzen.

α. Säuren.

Ein Theil des Destillationsrückstandes wird eingeengt, indem man die Reaction durch Sodazusatz stets alkalisch erhält, und mit dem dreifachen Volumen Alcohol gefällt.

Die Fällung enthält Salze, unverändertes Eiweiss, Pepton.

Die alcoholische Lösung wird verdunstet, die Reaction durch Zufügen von kohlensaurem Natrium alkalisch erhalten. Der beim Erkalten seifenartig erstarrende Rückstand wird unter Erwärmen in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure in grossem Ueberschuss versetzt (75 g mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnter, concentrirter Schwefelsäure auf ein Kilo feuchten Fibrins) und 3—4 mal mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt. Lässt sich der Aether wegen Emulsionsbildung nur schwer von der wässrigen Flüssigkeit trennen, so fügt man etwas Alcohol hinzu und erwärmt, wenn nöthig.

Der alcoholhaltige Aether nimmt Fette, sämmtliche Säuren und eine gewisse Gruppe von basischen Substanzen auf, während andere basische Körper, Leucin und Pepton, falls letzteres vorhanden ist, in der wässrigen, schwefelsäurehaltigen Lösung bleiben.

Der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird mit Natronlauge alkalisirt, erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Die sich ausscheidenden Barytseifen und Baryumcarbonat werden abfiltrirt. Das Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt und von Alcoholresten befreit, aufs neue mit Salzsäure angesäuert und mit reinem alcoholfreien Aether ausgeschüttelt.

Der Aether nimmt nur Säuren auf. Aus dem beim Verdunsten der Aetherlösung bleibenden Säuregemisch werden die flüchtigen fetten und aromatischen Säuren (**Phenylessigsäure** und **Phenylpropionsäure**) durch einen überhitzten Wasserdampfstrom entfernt, die sauren Dämpfe sofort in Natronlauge eingeleitet.

Die nach Abtreiben der flüchtigen Säuren im Destillationskolben befindliche Lösung, welche jetzt noch Skatolcarbonsäure, Oxysäuren und Bernsteinsäure enthält, trübt sich beim Erkalten und setzt etwas harzige Substanz ab. Dieselbe muss (nach einigen Stunden) abfiltrirt werden. Aus dem klaren Filtrat setzen sich dann bei 24stündigem Stehen in der Kälte, am besten im Eisschrank, kreidige weisse Körnchen von reiner Skatolcarbonsäure ab. Sie werden abfiltrirt. Durch Einengen des Filtrates lässt sich noch eine weitere Menge gewinnen.

Skatolcarbonsäure $C_{10}H_9O_2N$.

Die rohe Skatolcarbonsäure wird zerrieben, in Aether gelöst, filtrirt, der Aetherrückstand aus heissem Wasser und heissem Benzol umkrystallisirt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 164°. Beim trocknen Erhitzen zersetzt sich die Säure und bildet ein Sublimat aus reinem Skatol.

Säuert man die Lösung von Skatolcarbonsäure oder ihrer neutralen Salze mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt dann sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit kirschroth.

Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, dann mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, so färbt sich die Lösung kirschroth und trübt sich unter Ausscheidung eines rothen, in Essigäther löslichen Farbstoffes.

Mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure und einigen Tropfen schwacher Chlorkalklösung versetzt, färbt sich die Lösung der Skatolcarbonsäure purpurroth.

Die Mutterlauge der Skatolcarbonsäure enthält neben geringen Mengen von Bernsteinsäure die aromatischen Oxysäuren. Sie wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird mit siedendem Benzol extrahirt. Aus dem letzteren krystallisirt die **Paraoxyphenylpropionsäure** (färbt sich beim Kochen mit Millon's Reagens roth. Schmelzpunkt 126° C.)

β. Basen: Diamine.[1])

Ein Theil des Destillationsrückstandes wird mit 200 ccm 10 % Natronlauge und 20—25 ccm Benzoylchlorid unter Abkühlen an der Wasserleitung bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid geschüttelt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst, hierauf in möglichst wenig Alcohol gelöst und mit Wasser gefällt. Es scheidet sich sofort ein schmieriger Niederschlag ab. Die weisslich-trübe, wässrig alcoholische Flüssigkeit wird durch Glaswolle abgegossen. Der Niederschlag wird in möglichst wenig Alcohol unter Erwärmen gelöst, filtrirt, das Filter mit siedendem Alcohol nachgewaschen. Das Filtrat wird eingeengt und in das etwa 20fache Volumen Aether gegossen. Nach einiger Zeit beginnt eine Krystallisation, welche durch Umrühren beschleunigt wird.

Die abfiltrirten Krystalle sind

Benzoyltetramethylendiamin (Benzoyl-Putrescin) $(CH_2)_4 \begin{matrix} NH.\,CO.\,C_6H_5 \\ NH.\,CO.\,C_6H_5 \end{matrix}$

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol schmilzt es bei 175—176°.

Das alcoholisch-ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten eine Krystallmasse, aus welcher man durch Umkrystallisiren mit Alcohol erhält

Benzoylpentamethylendiamin (Benzoyl-Cadaverin) $(CH_2)_5 \begin{matrix} NH.\,CO.\,C_6H_5 \\ NH.\,CO.\,C_6H_5 \end{matrix}$

Schmelzpunkt 129—130° C.

---

[1]) L. v. Udransky und E. Baumann: Ueber das Vorkommen von Diaminen sogenannten Ptomaïnen bei Cystinurie. Z. f. physiol. Chem. XIII. 6. 1889.

X. Leber und Galle.

1. Glycogen.[1])

Etwa 25 g Leber eines Tags zuvor stark mit Kohlehydraten gefütterten Hundes oder Kaninchens werden in eine Schale mit siedendem Wasser geworfen. Das Wasser wird einige Zeit im Sieden erhalten, dann in ein Becherglas abgegossen, die Leber in einer Reibschale zerquetscht, mit einem Theil des benutzten Wassers angerührt, mit dem Rest desselben in die Porzellanschale zurückgespült und wieder gekocht, durch ein Stück stärkefreier Leinwand colirt. Das Wasserextract wird abgekühlt, mit nicht zu wenig verdünnter Salzsäure und dann tropfenweise mit einer Lösung von Jodjodkalium (eine 10 % Jodkaliumlösung mit Quecksilberjodid unter Erwärmen gesättigt, nach dem Erkalten filtrirt) versetzt, bis eine flockige Ausscheidung von Eiweiss erfolgt und bei weiterem abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Jodkaliumjodquecksilber kein Niederschlag mehr entsteht. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit dem gleichen Volumen 96 % Alcohol versetzt und das ausgeschiedene Glycogen auf einem Filter gesammelt und mit Alcohol gewaschen. Den Niederschlag nimmt man vom Filter, löst ihn in wenig Wasser, säuert mit einigen Tropfen Essigsäure stark an, fällt mit Alcohol, wäscht auf dem Filter mit Alcohol säurefrei und verdrängt den Alcohol durch Aether.

Glycogen $(C_6H_{10}O_5)_x$ löst sich leicht in Wasser mit weisser Opalescenz, färbt sich mit Jodjodkalium burgunderroth, wird gefällt, wenn die Lösung 55 % Alcohol enthält $[\alpha]j + 212°$. Durch Diastase wird es gespalten in Dextrine, die sich mit Jod nicht färben und Maltose. Beim Kochen mit Säuren liefert es nur Traubenzucker.

Quantitative Bestimmung des Glycogens nach Pflüger. Arch. f. ges. Physiologie, Bd. 96, S. 94, 1903.

2. Der Zucker der Leber.

a) Nachweis: 25 g einer Leber, welche einige Stunden gelegen hat, werden mit Wasser ausgekocht. Das Extract wird mit essigsaurem Natrium und Eisenchlorid enteiweisst und auf sein Reductionsvermögen geprüft.

[1]) E. Brücke: Eine neue Methode, Dextrin und Glycogen aus thierischen Flüssigkeiten und Geweben abzuscheiden. Sitzungsb. d. Wien. Acad. d. W. Bd. 63. 1871.

b) Bestimmung: Das durch Auskochen mit Wasser erhaltene Extract wird in schwach essigsaurer Lösung in einer Schale Anfangs auf dem Drahtnetz später auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingedampft und mit dem dreifachen Volumen Alcohol gefällt. Die Fällung wird nach dem Abfiltriren des Alcohols und Auswaschen mit Alcohol noch einmal in wenig Wasser gelöst und wieder mit Alcohol gefällt. Die vereinigten alcoholischen Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit siedendem Alcohol extrahirt. Der Alcohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Aether entfettet und nach Verdunsten des Aethers gemessen. Der Zucker wird durch Titration oder nach Allihn bestimmt. Bei Anwesenheit erheblicherer Mengen von bleischwärzendem Schwefel ist die Lösung zuvor mit Salzsäure und Phosphorwolframsäure zu fällen oder der Zucker durch Gährung zu bestimmen.

3. Gallensäuren.

1. Pettenkofers Reaction.

Eine kleine Menge Galle wird mit wenig Wasser verdünnt und im Reagensglase mit 2—3 Tropfen einer 10 %igen Rohrzuckerlösung und unter Abkühlen an der Wasserleitung allmählich mit so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis sich die Flüssigkeit kirschroth färbt.

Modification von Neukom. Eine Spur Galle wird mit einem kleinen Tröpfchen einer sehr verdünnten Rohrzuckerlösung und 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Porzellanschälchen vorsichtig unter Umschwenken über kleiner Flamme abgedampft. Die Flüssigkeit färbt sich roth.

2. Krystallisirte Galle.

300 ccm Rindsgalle werden mit 30 g Knochenkohle auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne verdampft und mehrmals mit siedendem Alcohol extrahirt. Der Alcohol wird durch ein trocknes Faltenfilter in einen trocknen Kolben filtrirt und in diesem auf, später im kochenden Wasserbade zum dicken Syrup abgedampft. Nach dem Abkühlen bringt man wasserfreien Aether in den Kolben und verschliefst letzteren mit einem Kork. Der Syrup erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch.

3. Glycocholsäure $C_{26}H_{43}O_6N$.[1])

Die krystallisirte Galle wird mehrmals mit wasserfreiem Aether durchgerieben und in möglichst wenig Wasser gelöst, wieder mit Aether überschichtet und zuerst mit wenigen Tropfen, dann, wenn die Krystallisation beginnt, mit mehr verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es bildet sich ein Krystallbrei von Glycocholsäure. Durch Anrühren mit wenig

[1]) Vgl. auch G. Bulnheim, Beiträge z. Kenntniss d. Gallensäuren, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 25, S. 296. 1898.

kaltem Wasser und Absaugen wird die Mutterlauge entfernt. Die Glycocholsäure wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in seideglänzenden Nadeln erhalten.

4. Cholsäure.[1])

500 ccm Galle werden 24 Stunden lang im eisernen Topf mit 100 ccm 30 %iger Natronlauge unter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht. Darauf sättigt man mit Kohlensäure und verdunstet fast zur Trockne. Den Rückstand zieht man mit 96 %igem Alcohol aus, verdünnt die alcoholische Lösung mit Wasser, bis sich höchstens 20 % Alcohol in der Lösung befinden und fällt mit Baryumchlorid völlig aus. Der Niederschlag, welcher neben Fettsäuren Choleinsäure enthält, wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird die Cholsäure mit Salzsäure ausgefällt. Die zähe Masse knetet man wiederholt mit kleinen Mengen Alcohol durch; sie wird hierbei krystallinisch bröcklich. Man löst sie unter Erwärmen in möglichst geringen Mengen absoluten Alcohol, filtrirt und lässt erkalten. Der Krystallbrei wird abgesaugt und wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt. Man erhält so Tetraeder der Formel $C_{24}H_{40}O_5.C_2H_6O$.

5. Darstellung von Taurin und Glycocoll.[2])

1500 ccm Rindergalle werden mit 300 ccm conc. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mehrere Stunden lang gekocht, bis die sich als schwarze harzige Massen ausscheidenden Dyslysine beim Ausziehen in Fäden spröde werden und die klar gewordene Flüssigkeit nicht mehr die Pettenkofersche Reaction giebt. Man lässt erkalten, giesst von den Dyslysinen ab, engt stark ein, filtrirt die noch warme Flüssigkeit von dem auskrystallisirten Kochsalz ab, dampft das dunkelbraune Filtrat mit Thierkohle auf ein kleines Volumen ein und befreit mittelst Durchleiten von Wasserdampf möglichst von Salzsäure. Das Filtrat wird — eventuell nach Behandlung mit Bleicarbonat und Entfernung des Chlorbleis — zur Trockne eingedampft, das salzsaure Glycocoll mit 5 % Salzsäure haltendem Alcohol extrahirt. Der Rückstand wird in 5 %iger Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Taurin mit der zehnfachen Menge absolutem Alcohol in weissen Krystallen gefällt, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Alcohol, gereinigt werden.

Die Lösung des salzsauren Glycocolls behandelt man mit Bleihydrat, filtrirt und kocht mit Kupfercarbonat. Das Filtrat engt man ein, es krystallisirt Glycocollkupfer, das man aus Wasser umkrystallisirt.

---

[1]) F. Mylius, Notiz über die Darstellung und Zusammensetzung der Cholsäure, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 12, S. 262.

[2]) S. Tauber, Ueber einige Derivate des Taurins. Hofm. Beitr. Bd. 4, S. 323. 1904.

4. Gallenfarbstoffe.

Reactionen.

Gmelin's Probe. In ein Reagensglas giesst man etwa 5 ccm conc. Salpetersäure und fügt zu derselben einen kleinen Tropfen rauchender Salpetersäure. Hierüber schichtet man mit Wasser verdünnte Galle vom Hunde oder Menschen oder ikterischen Harn. An der Grenzschicht beider Flüssigkeiten bilden sich durch Oxydation des Bilirubins über einander grüne, blaue und rothe Farbenringe.

Fig. 15.
A. Kochflasche mit Aether.
B. Szombathi-Soxhlet'scher Apparat.
C. Papierpatrone mit der zu extrahirenden Substanz.
D. Liebig'scher Kühler oder statt seiner ein anderer Kühler.
E. Wasserbad mit Baumann-schem Sicherheitsnetz.

Bilirubin wird in einem trockenen Reagensglase in Chloroform gelöst und über conc. Schwefelsäure geschichtet, dann wird in das Reagensglas eine kleine Menge Salpeter geworfen. Bei leichtem Schütteln färbt sich die ganze Chloroformschicht zuerst grün, dann allmählich blau, blauroth, roth, gelbroth. Die blaue Lösung zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen.

Hupperts Probe. Ikterischen Harn macht man mit einigen Tropfen kohlensauren Natriums alkalisch und versetzt tropfenweise mit Chlorcalcium, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit keine oder nur die normale Harnfärbung zeigt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser aus und erwärmt ihn in einem Reagensglase mit Alcohol und verdünnter Salzsäure. Der Alcohol färbt sich grün.[1])

Darstellung von Bilirubin aus Gallensteinen[2]).

Gallensteine vom Rind oder gallenfarbstoffreiche Steine vom Menschen werden pulverisirt und im Soxhlet'schen Aetherextractionsapparate (Fig. 15) vollkommen von Cholestearin befreit. Der Rückstand wird im Becherglase mit verdünnter Salzsäure angerührt, durch Glaswolle filtrirt (Prüfung des Filtrats auf Phosphorsäure, Calcium, Magnesium), mit Wasser nachgewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet und im Extractionsapparate mit Chloroform erschöpft. Das Chloro-

[1]) Vgl. O. Hammarsten, Ein Verfahren zum Nachweis der Gallenfarbstoffe, insbesondere im Harne. Skandin. Arch. f. Physiol., Bd. 9, S. 313. 1899.

[2]) R. Maly, Chemie der Verdauungssäfte und der Verdauung in Hermann's Handbuch der Physiologie 1883, S. 175.

form wird bis auf ein kleines Volumen abdestillirt und das Bilirubin durch Alkohol als orangerothes Pulver gefällt. Es wird abfiltrirt und mit Aether gewaschen.

Cholestearin $C_{21}H_{43}OH$. Von dem bei der Verarbeitung der Gallensteine erhaltenen Aetherauszug wird der Aether verdunstet. Der Aetherrückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Cholestearin scheidet sich in rhombischen Tafeln aus. (Fig. 16.) Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, Fetten. Es werden folgende Reactionen ausgeführt:

1. Cholestearinkrystalle (ev. aus dem Inhalt von Ovarialcysten, Kröpfen, Atheromen und ähnl.) werden unter dem Mikroskop mit conc. Schwefelsäure versetzt: die Krystalle schmelzen an den Rändern ein und werden zu gelbrothen Tropfen.
2. Dasselbe mit Jodkaliumlösung und conc. Schwefelsäure (2 : 1 Wasser): die Krystalle färben sich besonders an den Rändern gelbroth, violett, blau.
3. Salkowski's Reaction: Cholestearinkrystalle werden in Chloroform gelöst und etwa das gleiche Volumen conc. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Chloroformlösung färbt sich roth, die conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

Fig. 16.
Cholestearin.

4. Darstellung von Cholestearinestern a) synthetisch: Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure werden mit 3—5 Th. Cholestearin im Oelbade 4 Stunden auf 180—200° C. erhitzt. Das überschüssige Cholesterin wird durch Aether entfernt und der Ester durch Umkrystallisation aus Alkohol-Aether gereinigt: b) aus Blut (F. Röhmann und E. Hepner, Pflüg. Arch. Bd. 73, S. 595, 1898).

Hydrobilirubin und Urobilin.

1. Darstellung von Hydrobilirubin aus Bilirubin. Bilirubin wird in Wasser suspendirt und in einem locker verschlossenen Kölbchen unter gelindem Erwärmen mit kleinen Mengen von Natriumamalgan versetzt. Wenn keine Farbenveränderung mehr eintritt, wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, nochmals in Ammoniak gelöst, mit Säure wieder gefällt und mit Wasser gewaschen.

   Das Hydrobilirubin ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Die Lösung in Chloroform giebt den Farbstoff an alkalische Flüssigkeiten ab, welche sich hierdurch gelb, bei Zusatz von Säure roth färben. Die sauren und die ammoniakalischen, mit Chlorzink versetzten Lösungen fluoresciren grün und geben einen Absorptionsstreifen zwischen b und F.
2. Nachweis von Hydrobilirubin in den Fäces. Einige Gramm der Fäces werden im Becherglase mit Alkohol zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis blaues Lakmoidpapier geröthet wird. Man filtrirt, engt den Alkohol auf ein kleines Volumen ein, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und schüttelt mit Chloroform. Man trennt

die Chloroformlösung von der wässerigen Lösung und versetzt sie tropfenweise mit 1 % iger ammoniakalisch-alkoholischer Chlorzinklösung: Fluorescenz, Absorptionsstreifen.

3. Nachweis von Urobilin im Harn.

a) Dunkler nicht ikterischer Harn wird direct, oder nachdem er mit wenig Schwefelsäure angesäuert und mit Luft geschüttelt wurde, spectroskopisch untersucht: Absorptionsstreifen des Hydrobilirubin.

b) 10—20 ccm Harn werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 5—10 ccm Amylalkohol gelinde durchgeschüttelt. Zur amylalkoholischen Lösung fügt man einige Tropfen der ammoniakalisch-alkoholischen Chorzinklösung: Fluorescenz und Absorptionsstreifen[1]).

c) 200 ccm Harn fällt man mit bas. Bleiacetat völlig aus, filtrirt ab, wäscht einmal mit Wasser nach, trocknet den Niederschlag bei gelinder Wärme, zerreibt ihn in der Reibschale mit Alkohol und 5 g Oxalsäure, lässt 12 bis 24 Stunden stehen und filtrirt. Eine Probe des Filtrats macht man mit Ammoniak alkalisch, filtrirt von dem ausfallenden oxalsauren Ammoniak ab und setzt einen Tropfen Chorzink hinzu: grüne Fluorescenz und Absorptionsstreifen. Treten diese Erscheinungen nicht deutlich ein, so schüttelt man eine andere Probe des alkoholischen Filtrats mit Chloroform und so viel Wasser, dass sich das Chloroform gut abscheidet, trennt dieses, filtrirt durch ein trockenes Filter und untersucht spectroskopisch vor und nach Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung. (E. Salkowski.)

---

[1]) Nencki und Rotschy, Monatsh. f. Chem. 10, 568, 1889.

XI. Blut.

1. Eiweisskörper des Blutes und ihre Beziehung zur Gerinnung.

Blutplasma. Blut vom Pferde wird unter Umrühren in einem Gefäss aufgefangen, welches so viel einer conc. wässerigen Lösung von neutralem, oxalsaurem Kalium enthält, dass der Gehalt des Blutes an oxalsaurem Kalium am Ende des Auffangens 0,25 % beträgt. Man lässt eine Zeit lang stehen, hebt das Plasma ab und centrifugirt.

Blutserum. Man lässt Blut gerinnen, löst nach einiger Zeit den Blutkuchen mit einem Glasstab von den Wänden des Gefässes los, giesst das Serum ab und centrifugirt.

Fibrin. Rinderblut wird während und einige Zeit nach dem Auffangen gerührt. Die Gerinsel werden aus dem Blut herausgenommen und so lange gewaschen, bis sie farblos sind.

Gerinnungsversuch: 20 ccm Oxalatplasma werden versetzt mit 2 ccm einer 10 %igen Lösung von Chlorcalcium, die mit Salzsäure unter Anwendung von rothem Lakmoidpapier genau neutralisirt worden war. Da das Oxalatplasma zuweilen wegen Mangels an Fibrinferment nur langsam und unvollkommen gerinnt, stellt man eine zweite Probe in gleicher Weise auf und setzt ihr etwas von dem weissen, Prothrombin enthaltenden Niederschlage, der sich am Boden des Centrifugengläschens befindet, hinzu.

Nachweis von Fibrinogen. Aus Oxalatplasma scheidet sich bei Zusatz von etwas mehr als dem gleichen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung ein Eiweisskörper ab. Blutserum bleibt klar.

Darstellung von Fibrinogen[1]). Das klare Oxalatplasma wird mit dem halben Volumen gesättigter, durch Kaliumoxalat von Kalk befreiter Kochsalzlösung versetzt. Der hierdurch erzeugte geringfügige Niederschlag wird abfiltrirt und vernachlässigt und das Filtrat mit so viel der gesättigten Kochsalzlösung versetzt, dass auf 1 Liter Oxalatplasma insgesammt $1^1/_2$—2 Liter Kochsalzlösung kommen. Der hierdurch erzeugte Niederschlag von Fibrinogen wird zur Reinigung wiederholt in einer kalkfreien Kochsalzlösung von 6—8 % NaCl gelöst und mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung gefällt. In Wasser gelöst und filtrirt, gerinnt er auf Zusatz von Thrombin (Tropfen Blutserum).

Nachweis von Serumglobulin:

a) 5 ccm Blutserum werden mit 10 ccm gesättigter Magnesiumsulfatlösung verdünnt und mit Magnesiumsulfat so lange versetzt, bis ein Theil von ihm auch bei längerem Umrühren ungelöst bleibt; das Serumglobulin scheidet sich vollkommen aus.

---

[1]) O. Hammarsten, Ueber die Bedeutung der löslichen Kalksalze für die Faserstoffgerinnung. Z. f. physiol. Chem. Bd. 22, S. 333, 1896.

Fig. 17.
Schlauchdialysator nach Kühne.

b) theilweise gefällt, wenn man Blutserum mit dem 3—5fachen Volumen Wasser verdünnt und tropfenweise mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt. Es entsteht eine Trübung, die im Ueberschuss der Essigsäure leicht löslich ist;

c) theilweise gefällt durch Dialyse (Fig. 17).

Serumalbumin im Filtrat der Magnesiumsulfatfällung: durch Sättigen mit Ammoniumsulfat gefällt, durch die Eiweissreaktionen nachweisbar.

Fractionirte Fällung der Eiweisskörper mit Ammoniumsulfat nach Hofmeister. Man füllt eine Bürette mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (in 100 ccm 52 g krystallisirtes Salz), eine zweite mit destillirtem Wasser. Dann bringt man in eine Anzahl Reagensgläser je 2 ccm der zu prüfenden Eiweisslösung — Oxalatplasma bezw. Blutserum —, setzt zum ersten 7 ccm Wasser und 1 ccm Ammonsulfat und schüttelt um, zum zweiten 6,8 ccm Wasser und 1,2 Ammonsulfat, zum dritten 6,6 ccm Wasser und 1,4 Ammonsulfat u. s. f. Man lässt die Gemische bis zum folgenden Tage stehen. Die Flüssigkeit in den ersten Reagensgläsern ist klar geblieben, mit zunehmender Concentration des Ammonsulfats hat sich ein allmählich stärker werdender Niederschlag abgeschieden. Man notirt die Concentration, bei welcher sich der erste geringe Niederschlag abgesetzt hat (untere Fällungsgrenze). Dann filtrirt man durch kleine trockene Filter in trockene Reagensgläser und setzt zu je 5 ccm des betreffenden Filtrats weiter 0,2 ccm der Ammonsulfatlösung. In demjenigen Reagensglase, in welchem die Flüssigkeit bis zum folgenden Tage klar bleibt, war der betreffende Eiweisskörper vollkommen ausgefällt worden (obere Fällungsgrenze).

100 ccm Flüss. enthalten Ammonsulfat:	Fibrinogen	Serumglobulin[1])	Serumalbumin
untere Fällungsgrenze . .	7,8— 9,9	12,6—15,2	33,5
obere Fällungsgrenze . .	11,0—12,5	18,8—24,1	47,2

Darstellung von krystallisirtem Serumalbumin.

Blutserum wird zur Entfernung der Globuline mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung versetzt. Zum Filtrat fügt man auf 100 ccm 6,8—7,5 ccm verdünnte (ca. $^1/_5$ Normal) Schwefelsäure,

[1]) G. Kauder, Zur Kenntniss d. Eisweisskörp. d. Blutserums. Arch. f. exp. Path. Bd. 20, S. 411, 1886.

d. h. so viel, dass eine leichte Trübung (Opalescenz) eintritt. Lässt man diese Lösung ruhig stehen, so erfolgt innerhalb 24 Stunden reichliche Krystallisation[1]).

2. Der Farbstoff der rothen Blutkörperchen.

a) Bestimmung des Eisens im Blut.[2])

5 g Blut werden in einem Rundkolben aus Jenenser Glas nach Neumann s. S. 43 aufgeschlossen. Nachdem man einen Theil der Schwefelsäure abgeraucht hat, lässt man erkalten, verdünnt vorsichtig mit wenig Wasser und macht mit conc. Ammoniaklösung alkalisch. Die Lösung bringt man in ein höchstens 150 ccm fassendes Kölbchen, fügt etwas Salmiaklösung hinzu, versetzt mit wenigen Tropfen farblosen Schwefelammoniums, füllt bis zum Hals der Flasche mit Wasser auf und verschliesst mit einem Korken. Der sich bildende Niederschlag von Schwefeleisen wird nach völligem Absetzen, am besten erst nach sechsstündigem oder längerem Stehen in der Wärme auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, indem zuerst die über dem Niederschlage stehende klare Lösung, dann zum Schluss der Niederschlag selbst unter Anwendung geringer Druckdifferenz auf das Filter gebracht wird. Hierauf wird der Filterinhalt durch Uebergiessen mit wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, in das noch Spuren des Schwefeleisens enthaltende Fläschchen filtrirt, und das Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Nun wird das Filter in einer grösseren Platinschale verascht; die minimalen Spuren von Eisenoxyd, welche von dem Filter festgehalten wurden, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge eisenfreiem Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Unterdessen hat man die Hauptlösung durch Kochen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und auf wenige Cubikcentimeter eingeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht und in ihr die Schmelze von Eisenoxyd und Kaliumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Das Eisen wird mit einem eisenfreien Zinkstäbchen reducirt, man holt dieses nach etwa einer halben Stunde mit einem Porcellanlöffel, den man mit gekochtem Wasser abspritzt, heraus und titrirt mit Kaliumpermanganat.

Titrirung des Eisens mit Kaliumpermanganat.

A. Princip.

$$10\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,[MnO_4]' + 16\,H^{\cdot} = 10\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H_2O.$$

---

[1]) Hans Th. Krieger, Ueber die Darstellung krystallin. thier. Eiweissstoffe. Inaug.-Diss. Strassburg 1899. Fr. N. Schulz, Die Krystallisation von Eiweissstoffen. Jena 1901.

[2]) F. Röhmann und F. Steinitz, Ueber eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen. Fresenius, Z. f. analyt. Chem., Bd. 38.

B. Erforderliche Lösung.

Lösung von Kaliumpermanganat: In Wasser, welches man unter Zusatz von übermangansaurem Kalium destillirt hat, löst man 0,5643 g reines Permanganat zum Liter. Alle zur Herstellung der Lösung erforderlichen Gefässe sind zuvor mit Permanganat zu reinigen. 1 ccm dieser Lösung = 1 mg Fe. Aufbewahrung in Flasche wie Fig. 18.

C. Stellung des Titers.

Man wiegt 0,1 bis 0,15 g Ferroammoniumsulfat $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ genau ab, löst in eisenfreiem gekochtem, nach dem Kochen abgekühltem, destillirten Wasser auf, fügt etwas verdünnte eisenfreie Schwefelsäure hinzu und lässt die Permanganatlösung aus einer Glashahnbürette einfliessen, bis sich die Flüssigkeit eben bleibend röthet.

Anstatt des Eisendoppelsalzes kann man zur Titerstellung auch aus Salpetersäure umkrystallisirte Oxalsäure $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ benutzen, man muss dann bei der Titrirung die Lösung auf 35—40° C. erwärmen.

Fig. 18. Flasche für Permanganatlösung.

Fig. 19. Oxyhämoglobin.

b) Darstellung von Oxyhämoglobin nach Hoppe-Seyler.

Die Blutkörperchen, welche sich aus dem Oxalatblute des Pferdes beim Stehen abgesetzt haben, vermischt man, nachdem man zuvor das Plasma abgehebert hatte, mit etwa dem 10fachen Volumen einer 3,5 %igen Kochsalzlösung, giesst in eine flache Schale, hebert nach 24 Stunden die über den Blutkörperchen stehende Flüssigkeit ab und centrifugirt. Den Brei von rothen Blutkörperchen bringt man mit wenig Wasser in einen Schütteltrichter, fügt etwa die gleiche Menge Aether zu und schüttelt gelinde. Man lässt die blutrothe Schicht ab, filtrirt durch Faltenfilter, lässt auf 0° abkühlen und versetzt mit genau $^1/_4$ Volumen vorher auf 0° abgekühltem Alcohol. Die Mischung lässt man bei 0° C. (oder bei -2 bis $-10°$ C.) einen bis mehrere Tagen stehen. Dann saugt man die Krystalle auf einem gekühlten Filter ab und wäscht mit wenig 25 %igem Alcohol nach. Zum Umkrystallisiren löst man den Krystallbrei in wenig Wasser bei 30—40°, filtrirt durch Faltenfilter, kühlt ab, fügt wieder $^1/_4$ Vol. gekühlten Alcohols hinzu und lässt in der Kälte stehen. (Fig. 19.)

c) Spectroscopisches Verhalten des Blutfarbstoffes.

Man untersucht mit dem Browningschen Taschenspectroscop; die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in Fläschchen mit planparallelen Wänden.

Spectra des Blutfarbstoffs und seiner Abkömmlinge.[1])

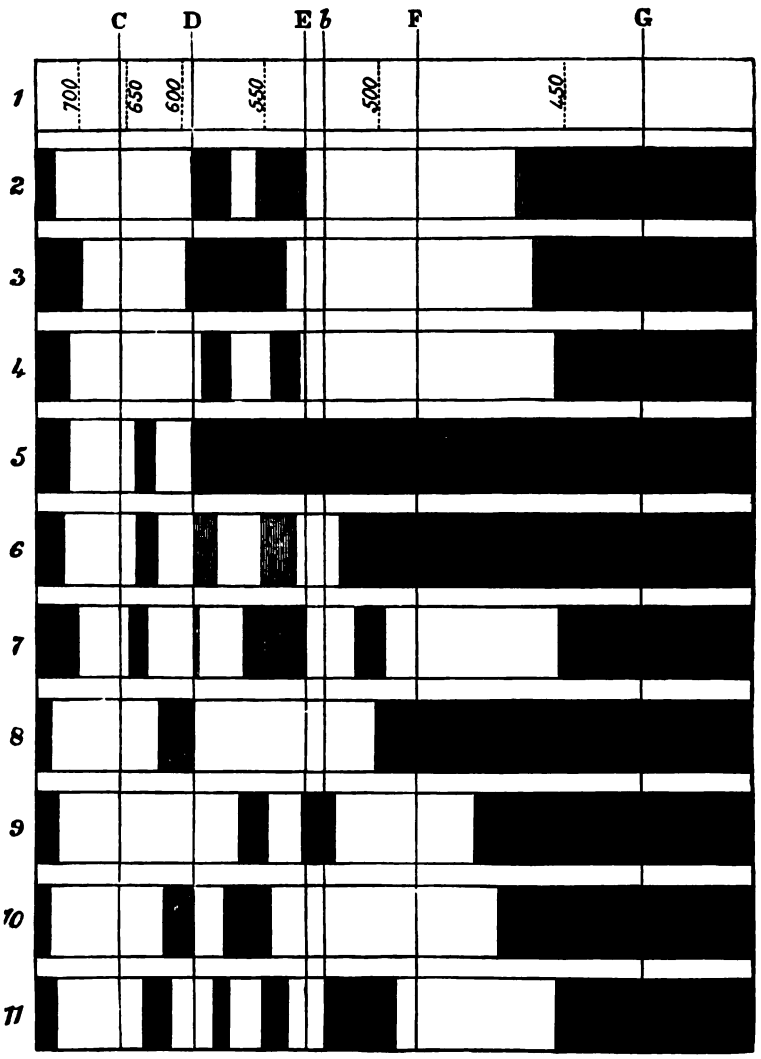


Fig. 20.

1. Sonnenspectrum. 2. Oxyhämoglobin. 3. Hämoglobin. 4. CO-Hämoglobin. 5. Methämoglobin (conc. Lösung). 6. Methämoglobin (verd. Lösung). 7. Hämatin in saurer ätherischer Lösung. 8. Hämatin in alkalischer Lösung. 9. Hämochromogen. 10. Hämatoporphyrin in saurer Lösung. 11. Hämatoporphyrin in alkalischer Lösung.

[1]) W. D. Halliburton, The Essentials of Chemical Physiology. New York and Bombay 1899. p. 146.

Oxyhämoglobin. Blut wird in zunehmenden Graden der Verdünnung mit Wasser untersucht: 2 Absorptionsstreifen zwischen den Frauenhoferschen Linien *D* und *E*.

Hämoglobin. Eine Blutlösung wird mit Wasser so weit verdünnt, dass die beiden Oxyhämoglobinstreifen eben sichtbar werden. Dann werden einige Tropfen Schwefelammonium oder Stokesscher Flüssigkeit (ein Stückchen Eisensulfat in Wasser gelöst, dazu etwas Weinsäure und verdünntes Ammoniak bis zur alkalischen Reaction) hinzugefügt. Man erhält einen breiten Streifen zwischen *D* und *E*.

Methämoglobin.[1]) Eine ebensolche Blutlösung wird mit einigen Tropfen Ferricyankalium versetzt, die Lösung wird chokoladenbraun, sie zeigt einen Absorptionsstreifen im Roth und zwei den Oxyhämoglobinstreifen ähnliche Streifen. Die Lösung wird mit Schwefelammonium versetzt und mit Luft geschüttelt: der Streifen im Roth verschwindet, es bildet sich wieder Oxyhämoglobin.

Kohlenoxydhämoglobin. Von einer Blutlösung, welche wieder soweit verdünnt ist, dass man beide Streifen des Oxyhämoglobins deutlich sieht, wird ein Theil in ein Kölbchen gebracht. Man leitet in dieses unter zeitweiligem kräftigen Schütteln Leuchtgas ein.

Man vergleiche diese Lösung mit der Oxyhämoglobinlösung in Bezug auf Farbe und spectroscopisches Verhalten. Die CO Hämoglobinlösung erscheint blauroth, die Oxyhämoglobinlösung mehr gelbroth. Beide Lösungen zeigen 2 Streifen zwischen *D* und *E*, welche in Bezug auf Lage und Stärke etwas verschieden sind.

Etwa gleich grosse Proben beider Lösungen bringt man in Reagensgläser. Man versetzt die Oxyhämoglobinlösung allmählich mit Natronlauge bis Verfärbung eintritt; die gleiche Menge Natronlauge fügt man zur Kohlenoxydhämoglobinlösung, sie bleibt blauroth.

Hämochromogen. In ein an einer Seite zugeschmolzenes Rohr füllt man 5—10 ccm defibrinirtes Blut. In diese Röhre lässt man eine zweite kleinere, mit einem Stiel versehene Röhre, welche nicht ganz mit Natronlauge gefüllt ist, gleiten. Man schmilzt die Röhre zu, sie wird bei Seite gestellt und bleibt so lange stehen, bis beim Neigen die an den Wänden herablaufende Flüssigkeit nicht mehr die Oxyhämoglobinstreifen zeigt. Dann dreht man die Röhre um, so dass die Natronlauge sich mit dem Hämoglobin mischt. Die Lösung zeigt 2 Absorptionsstreifen, von denen der eine, dunklere, zwischen *D* und *E* und der andere, breitere, weniger dunklere bei *E* bis *b* liegt.

Hämatin $C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$.

a) Man verdünnt Blut mit Wasser, setzt etwas Natronlauge hinzu und erhitzt; die anfangs kirschrothe Flüssigkeit wird braungrün.

---

[1]) Axel Jäderholm, Studien üb. Methämoglobin, Ztschr. f. Biol., Bd. 20, S. 418, 1884.

Das Spectrum zeigt bei passender Verdünnung einen breiten schlecht begrenzten Absorptionsstreifen im Orange zwischen *C* und *D*. Bei Zusatz von 1—2 Tropfen Schwefelammonium oder Stokesscher Lösung treten die beiden Streifen des Hämochromogens auf.

b) Teichmann's Häminkrystalle (Fig. 21). Eine Spur Blut wird [nach Zusatz eines Körnchens Kochsalz] mit Eisessig auf dem Objectträger verrieben und nach Auflegen des Deckgläschens über einer sehr kleinen Flamme vorsichtig bis zum Beginn der Entwickelung von Blasen erhitzt. Man lässt etwas abkühlen und von der Seite des Deckgläschens mit Hilfe eines Glasstabes wieder einige Tropfen Eisessig zufliessen. Man erwärmt wieder kurze Zeit und lässt abkühlen.

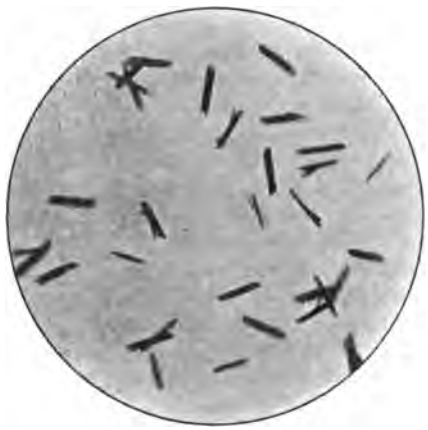


Fig. 21. Häminkrystalle.

Die abgeschiedenen Krystalle, nach M. Nencki und J. Zaleski[1]) Acethämin $C_{32}H_{30}O_3N_4FeCl.C_2H_3O$, werden direct und durch ein im Ocular des Microscops befindliches Nicol'sches Prisma betrachtet.

Darstellung von Hämin nach Mörner[2]).

1 l Blut wird mit 3 l Wasser gemischt und nach Zusatz von 10 ccm 1 % Schwefelsäure bis zum lebhaften Aufwallen erhitzt (oder man mischt den Brei der rothen Blutkörperchen vom Pferde mit der dreifachen Menge Wasser, fügt auf 1 l des Gemisches 15—20 ccm etwa $^1/_5$ Normalschwefelsäure hinzu und coagulirt im kochenden Wasserbade.) Das Coagulum wird colirt, ausgewaschen und scharf abgepresst. Dann wird mit ca. $^1/_2$ l 90 % Alkohol angerieben und wieder scharf abgepresst. Jetzt wird der Blutkuchen mit 1750 ccm 90 % Alkohol, dem ein erkaltetes Gemisch von 17,5 ccm conc. Schwefelsäure und 17,5 ccm 90 % Alkohol zugesetzt ist, verrieben und bei Zimmertemperatur eine Stunde digerirt, dann colirt, der Rest ausgepresst, die erhaltene dunkel gefärbte Lösung filtrirt, das Filtrat in etwa 2 Portionen getheilt, rasch zum Sieden erhitzt und jetzt pro Liter Blut 8 ccm 25 % Salzsäure, die mit ca. 12 ccm 90 % Alkohol versetzt sind, eingetragen und durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Nach zweitägigem Stehen wird der über dem abgesetzten Hämin stehende Alkohol abgegossen, der Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute etwa 0,4 % des Blutes.

Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_3$.

In einer Reibschale verreibt man 10 ccm conc. Schwefelsäure allmählich mit etwa 5 Tropfen Blut. Die Lösung zeigt zwei charakteristische Absorptionsstreifen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 30, S. 384. 1900.

[2]) Z. f. physiol. Chem. Bd. 29, S. 187, 1900.

Darstellung von Hämatoporphyrin nach M. Nencki und J. Zaleski[1]).

$$C_{34}H_{32}O_4N_4Fe + 2H_2O + 2HBr = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + H_2.$$

5 g Hämin werden in 75 ccm bei 10° C. mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig (von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen) in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit 3—4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, schüttelt öfters um; wenn alles Hämin gelöst ist und die Lösung die schön rothe Farbe des Hämatoporphyrins angenommen hat, wird der Kölbcheninhalt in destillirtes Wasser gegossen und nach mehrstündigem Stehen filtrirt. Die filtrirte Lösung wird so lange mit Natronlauge versetzt, bis aller Bromwasserstoff neutralisirt ist, wobei der in verdünnter Essigsäure unlösliche Farbstoff fast vollständig ausfällt. Man lässt absetzen und wäscht den Niederschlag durch Decantiren so lange aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt. Der ausgewaschene Niederschlag wird, nachdem er durch Liegen auf Fliesspapier den grössten Theil des Wassers verloren, noch feucht mit reiner, verdünnter Natronlauge auf warmem Wasserbade eine Viertelstunde digerirt, von dem abgeschiedenen Eisenoxydulsalz filtrirt und aus dem alkalischen Filtrat durch Essigsäure der Farbstoff gefällt. Das abgeschiedene Hämatoporphyrin wird jetzt von Neuem gut ausgewaschen, vom Filter abgehoben, mit wenig Wasser in einer Schale zu einem dicken Brei angerührt und unter Umrühren mit kleinen Portionen Salzsäure so lange versetzt, bis der Farbstoff in Lösung gegangen ist. Das salzsaure Hämatoporphyrin ist in Wasser leicht löslich, mit zunehmendem Gehalt von Säure nimmt die Löslichkeit bedeutend ab; es ist deshalb rathsam, nach erfolgter Lösung von dem geringen harzigen Rückstand abzufiltriren und dem Filtrat noch Salzsäure zuzusetzen. Sollte jetzt noch ein harziger Niederschlag entstehen, so filtrirt man von Neuem davon ab und stellt das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation auf. Gewöhnlich schon nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit in der Schale zu einem Krystallbrei. Man lässt jedoch noch 2—3 Tage im Vacuum stehen, filtrirt hierauf auf einem Saugfilter ab und wäscht die Krystalle mit 10 %iger Salzsäure nach. Ausbeute 92 %.

[1]) Z. f. physiol. Chem. Bd. 30, S. 423, 1900.

XII. Muskel.

1. Reaction.

Blaues Lakmuspapier wird je nach dem Grade der Starre mehr oder weniger stark geröthet, rothes Lakmoidpapier stärker oder schwächer gebläut, blaues Lakmoidpapier wird nicht geröthet[1]).

2. Eiweissstoffe.

Eiweisstoffe des frischen Muskels s. O. v. Fürth, Arch. f. exp. Path. Bd. 36, S. 231, 1895;

Eiweisstoffe des starren Muskels.

50 g zermahlenes Fleisch werden dreimal mit je 150 ccm destillirten Wassers angerührt, durch Gaze filtrirt und abgepresst.

Das Wasserextract enthält die Eiweisskörper des Blutes und des Muskels, soweit dieselben nicht durch Gerinnung in Wasser und verdünnten Salzlösungen unlöslich geworden sind, organische Extraktivstoffe (s. u.) und Salze. Die mit Wasser extrahirten Massen trägt man in 200 ccm 15% Salmiaklösung ein, zertheilt durch Rühren und lässt bis zum folgenden Tage stehen. Das Extract giesst man durch Gaze und filtrirt durch ein Faltenfilter.

Das Salmiakextract enthält das „Myosin".[2])

a) Man lässt einige Tropfen in ein Reagensglas mit destillirtem Wasser fallen: es scheidet sich ein zartes Gerinnsel ab.

b) Man erhitzt eine Probe im Reagensglase. Das Eiweiss gerinnt, im Filtrat lässt sich mit oxalsaurem Ammoniak Calcium nachweisen.

c) Ein Theil wird mit Steinsalz versetzt, ein anderer nach Zusatz von etwas Thymol dialysiert. In beiden Fällen scheidet sich ein Theil des Eiweiss unlöslich ab. Das durch Chlornatrium gefällte Eiweiss ist in 0,1 % Salzsäure und 0,1 % KOH fast unlöslich, das durch Dialyse gefällte löslich.

---

[1]) F. Röhmann, Ueber die Reaction der quergestreiften Muskeln. Pflüg. Arch. Bd. 50 S. 84. 1891.

[2]) A. Danilewski, Myosin, seine Darstellung, Eigenschaften, Umwandlung in Syntonin und Rückbildung aus demselben. Z. f. physiol. Chem. Bd. 5, 158.

3. Nachweis und Bestimmung des Glycogens nach Cl. Bernard-Pflüger.[1])

Prinzip: Der Muskel wird durch Erhitzen mit Kalilauge gelöst. Das Glycogen wird aus der alkalischen Lösung durch das gleiche Volumen Alkohol gefällt; es wird abfiltrirt und durch Erwärmen mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt.

Ausführung: 100 g Fleischbrei werden in einem Kölbchen mit 100 ccm 60 %iger reinster Kalilauge unter Umschütteln $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, dann verschliesst man das Kölbchen und erhitzt noch weiter, bis 2 Stunden. Man verdünnt mit Wasser auf 400 ccm, filtrirt und fällt 100 ccm des Filtrats mit 100 ccm 96 %igen Alkohol. Nach frühestens $^1/_4$ Stunde filtrirt man den Niederschlag durch ein Filter von schwedischem Filtrirpapier, wäscht den Niederschlag zweimal mit einer Mischung von 1 Vol. 15 % KOH und 2 Vol. 96 % Alkohol und dann mit reinem 96 % Alkohol. Nunmehr löst man den Niederschlag, neutralisirt genau mit verdünnter Salzsäure, setzt weiter 25 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht hinzu und füllt auf 500 ccm auf. Diese Lösung wird drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Zur Bestimmung des Zuckers wird ein entsprechender Theil mit Allihnscher Kupferlösung erhitzt und das reduzirte Kupfer gewogen. Zweckmässig ist es, zur Kontrole das Kupfer aufzulösen und nach Volhard zu titriren. (In Bezug auf Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.)

4. Darstellung von Kreatin, Milchsäure und Purinkörpern.

Mindestens 30 g Liebig'scher Fleischextract werden unter Erwärmen in Wasser gelöst.

A) Die Lösung wird mit basisch essigsaurem Blei so lange versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht, d. h. bis in einer abfiltrirten Probe beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine geringe Abscheidung von Schwefelblei eintritt. Der Bleiniederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit und nach Abfiltriren des Schwefelbleies auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft. Aus letzterem scheidet sich beim Stehen über Chlorcalcium Kreatin aus. Die krystallhaltige Masse wird mit wenig Alkohol angerührt, das Kreatin auf dem Filter abgesaugt und durch Nachwaschen mit Alkohol die Mutterlauge völlig entfernt.

Das Kreatin $C_4H_9N_3O_2$ wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die wasserhellen Krystalle werden beim Erhitzen auf 110° durch Verlust des Krystallwassers weisslich. Durch Abdampfen mit conc. Salzsäure auf kochendem Wasserbade wird das Kreatin in salzsaures Kreatinin übergeführt. Die beim Abdampfen erhaltenen Krystalle werden zwischen Filtrirpapier abgepresst und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt (s. Harn).

[1]) Arch. f. d. ges. Physiologie Bd. 96, S. 94, 1903.

B) Die Mutterlauge des Kreatins wird durch Abdampfen mit Wasser auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, mit Phosphorsäure stark angesäuert und im Schwarz'schen Extractionsapparat mit **Aether** extrahirt. (Fig. 22.)

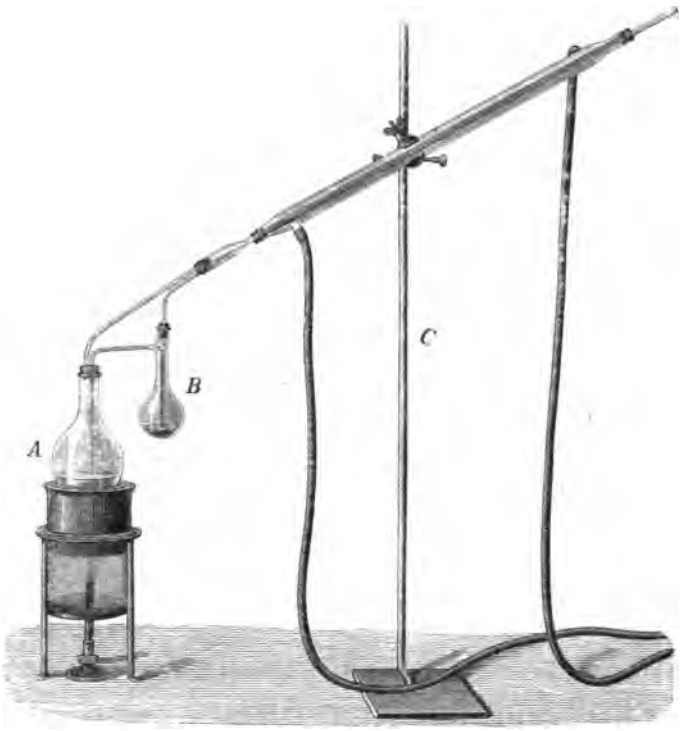


Fig. 22.
Schwarz'scher Aetherextractionsapparat.
A Kolben mit Aether. *B* Kolben mit der zu extrahirenden Flüssigkeit.
C Rückflusskühler.

Der Aether wird auf dem mit Drahtnetz geschützten Wasserbade abdestillirt, der Aetherrückstand enthält die Milchsäure. Er wird mit Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Zink gekocht, filtrirt, das Filtrat eingeengt und mit siedendem Alkohol extrahirt. Der Alkohol wird verdunstet; der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure bis zur beginnenden Krystallisation stehen gelassen.

Das milchsaure Zink $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2\,H_2O$ wird abgepresst und noch einmal aus warmem Wasser umkrystallisirt.

a) Die Krystalle werden mikroskopisch untersucht. (Fig. 23.)

b) Krystallwasserbestimmung. Die lufttrockene Substanz wird in einem Wiegegläschen bei 100—110° C. erst etwa eine halbe Stunde getrocknet, nach dem Abkühlen gewogen, wieder eine viertel Stunde getrocknet und gewogen usw. bis das Gewicht nicht um mehr als 0,5 mg abnimmt. Fleischmilchsaures Zink enthält 12,9 % H_2O.

C) Die mit Aether extrahirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, der entstehende Phosphatniederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt.

Der Silberniederschlag wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gründlich ausgewaschen und mitsammt dem Filter auf eine Thonplatte gelegt. Der unvollkommen getrocknete Niederschlag wird vom Filter losgelöst und nach Zusatz von wenig Harnstoff auf dem kochenden Wasserbade in Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht gelöst, filtrirt. Nach 24 Stunden hat sich beim Erkalten salpetersaures Hypoxanthinsilber ausgeschieden. (Fig. 24.)

Fig. 23. Fleischmilchsaures Zink.

Fig. 24. Salpetersaures Hypoxanthinsilber.

Das salpetersaure Hypoxanthinsilber wird abfiltrirt. Es wird mikroskopisch untersucht, hierauf mit Wasser gewaschen und eine Zeit lang auf dem Wasserbade mit verdünntem Ammoniak, dem etwas Silbernitrat zugesetzt wurde, erwärmt. Es bildet sich Hypoxanthinsilber.

Aus dem salpetersauren Filtrat scheidet sich beim Neutralisiren mit Ammoniak Xanthinsilber in gelblichen gelatinösen Flocken aus.

Hypoxanthinsilber und ebenso Xanthinsilber werden noch feucht in ammoniakhaltigem Wasser vertheilt und unter Erwärmen durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium zersetzt. Beim Eindampfen der Filtrate vom Schwefelsilber bleibt Hypoxanthin bezw. Xanthin als weisse, kreidige, unter dem Mikroskop meist krystallinische Masse zurück. Das Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$ wird mit wenig Salzsäure auf einem Uhrgläschen zur Krystallisation abgedampft; das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ dient zur Xanthinprobe.

Xanthinprobe. Eine geringe Menge der Base wird mit conc. Salpetersäure abgedampft, es hinterbleibt ein citronengelber Rückstand, welcher bei Zusatz von wenig Natronlauge gelbroth, beim weiteren Erwärmen violettroth wird: Xanthin und Guanin. Löst man den Rückstand in Wasser und dampft wieder ab, so erhält man von neuem einen rothen Fleck. (Unterschied von der Murexidprobe).

Weidel'sche Reaction: Man dampft die Substanz mit einem Tröpfchen unterchlorigsaurem Natrium und einer geringen Menge Salpetersäure oder mit Bromwasser auf dem Wasserbade ab, es hinterbleibt ein kaum gefärbter Rückstand, welcher sich in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre dunkelrosenroth färbt: Xanthin, Theophyllin, Paraxanthin, Heteroxanthin.

XIII. Milch.

1. Bestimmung der Reaction.[1])

a) 20 ccm Milch werden mit der Pipette abgemessen und nach Zusatz von etwas Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt.

b) 20 ccm Milch werden unter Anwendung von rothem Lakmoidpapier mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure titrirt.

2. Gerinnung der Milch durch Lab.

Labextract: Die Schleimhaut vom Fundus eines Kälbermagens wird mit einem Stück Glas abgekratzt, zerhackt und in 1 Liter 0,5 % iger Salzsäure eingetragen. Am folgenden Tage wird durch Gaze abgegossen. In 20 ccm der Flüssigkeit bestimmt man durch Titration die Menge der freien Salzsäure und fügt zur Hauptmasse die der freien Salzsäure entsprechende Menge Natriumcarbonat. Einen entstehenden Niederschlag filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit 0,5 % Thymol oder 1 % Toluol.

20 ccm Milch werden im Wasserbade auf 30—40° C. erwärmt und mit 1 ccm der Lablösung versetzt. Die Milch gerinnt in kürzester Zeit. Das Casein scheidet sich als Käse (Paracasein) zusammen mit dem Fett ab, das Filtrat, die „süsse Molke" enthält Eiweissstoffe, die zum Theil beim Kochen gerinnen, Milchzucker und Salze.

3. Darstellung von Casein nach Hammarsten.

Milch wird mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt und unter gutem Umrühren allmählig mit soviel verdünnter Essigsäure versetzt, dass das Gemisch 0,75—1 $^0/_{00}$ Essigsäure enthält. Das Casein scheidet sich, das Fett mit niederreissend, in grossen Flocken ab. Man lässt das Casein sich senken und filtrirt durch Leinwand. Man wäscht es auf dem Filter mit Wasser, dann löst man es mehrmals in 0,1 % Ammoniak und fällt wieder mit verdünnter Essigsäure, sammelt den Niederschlag auf Leinwand, wäscht mit Wasser, zerreibt ihn mehrmals mit Alcohol und behandelt ihn zur völligen Entfernung des Fettes mit Aether.

Bestimmung der Acidität des Caseins: Man löst 0,3 g Casein in 10 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, versetzt mit Phenolphtalein und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung.

Caseinnatrium giebt Niederschläge mit Silbernitrat, Kupfersulfat u. a.

Gerinnungsversuch: 0,6 g Casein werden gelöst in 20 ccm Kalkwasser. Zur Lösung setzt man aus einer Bürette allmählig unter Umrühren soviel einer verdünnten Phosphorsäure (20 ccm Phosphorsäure 1,12 spec. Gew. auf 1 Liter Wasser) hinzu, als erforderlich ist, um das Calcium in Tricalciumphosphat überzuführen. Um diese Menge zu finden, titrirt man zuvor 20 ccm Kalkwasser unter Anwendung von Phenolphtalein mit der Phosphorsäure. Die Caseinlösung nimmt beim Zusatz der Phosphorsäure die

[1]) G. Courant, Über die Reaction der Kuh- und Frauenmilch und ihre Beziehungen zur Reaction des Caseins u. der Phosphate. Arch. f. ges. Physiol. Bd. 50. 1891.

weisse Farbe der Milch an. Man erwärmt sie auf 30—40° und setzt 1—2 ccm der Lablösung hinzu. In wenigen Minuten gerinnt die Flüssigkeit, beim Stehen trennt sie sich in einen festen Kuchen und eine farblose Flüssigkeit, die nur wenig Eiweiss enthält.

4. Darstellung von Milchzucker.

500 ccm Milch versetzt man ohne zu verdünnen mit einer conc. Lösung von Oxalsäure solange, bis rothes Lakmoidpapier nicht mehr gebläut wird. Casein zusammen mit dem Fett scheidet sich aus, man filtrirt, setzt zum klaren Filtrat etwas kohlensauren Kalk, und dampft auf dem Wasserbade ein. Den sich nach einiger Zeit ausscheidenden Niederschlag filtrirt man ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup ein. Der Milchzucker krystallisirt, er wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

In gleicher Weise kann man auch Molken, das Filtrat des durch Lab erzeugten Gerinsels, verarbeiten.

Darstellung von Schleimsäure und Zuckersäure.

a) Schleimsäure. 20 g Milchzucker werden mit 250 ccm Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht auf dem Wasserbade langsam auf 40 ccm eingedampft, man verdünnt die dickliche Masse nach dem Erkalten mit 40 ccm Wasser, saugt die auskrystallisirte Schleimsäure nach einigen Tagen ab und wäscht sie mit 50 ccm Wasser aus.[1]) Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Ammoniak entsteht Pyrrol. Dieses färbt einen mit Salzsäure benetzten Fichtenspahn tiefroth. Diphenylhydrazid[2]) Schmp. 238—240°.

b) Zuckersäure. Man dampft den Brei von 20 g Stärke und 20 g Wasser mit 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 in einer flachen Schale mit eingesetztem Thermometer anfangs bei 40—50, zuletzt bei 60—70° auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup ab. Man verdünnt mit einem gleichen Volumen Wasser, sättigt heiss mit trockenem Kaliumcarbonat und übersättigt stark mit Essigsäure. Der alsbald entstehende Niederschlag von saurem zuckersaurem Kalium wird abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt.[3]) Diphenylhydrazid Schmp. 210°.

Milchsäuregährung.

Die Molken von 500 ccm Milch versetzt man mit 10 g kohlensaurem Kalk und impft sie mit einer kleinen Menge sauer gewordener Milch. Das Gemisch lässt man etwa 8 Tage unter zeitweisem Umschütteln bei 30—40° C. stehen. Dann engt man ein, setzt unter Erwärmen etwas Alcohol hinzu und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich optisch inactiver milchsaurer Kalk $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$ ab, welcher abgesaugt und aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt wird. Von dem lufttrockenen Kalksalz wiegt man eine bestimmte Menge ab, löst in wenig Wasser und führt sie durch Umlagerung mit der berechneten Menge Zinksulfat in das Zinksalz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ über. Das $CaSO_4$ welches sich hierbei ausscheidet, filtrirt man ab, engt das Filtrat zur Krystallisation ein und reinigt das Zinksalz durch Umkrystallisiren aus Wasser. Bestimmung des Krystallwassers und des Zinks als Schwefelzink.

---

[1]) B. Tollens Handb. d. Kohlenhydrate. 1888. S. 313.

[2]) E. Fischer u. F. Passmore, Ueber die Bildung der Phenylhydrazide. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 22, 2728. 1889.

[3]) B. Tollens Handb. d. Kohlenhydrate. 1888. S. 308.

XIV. Harn.

Prüfung der Reaction mit Lakmuspapier.

Bestimmung des specifischen Gewichtes mit dem Aräometer (Urometer). (Fig. 25). Der filtrirte Harn wird in einen senkrecht stehenden Glascylinder gegossen und das trockene Aräometer vorsichtig in denselben eingesenkt, es sei überall mindestens 1 cm von seiner Wand entfernt. Schaum wird mit Filtrirpapier fortgenommen. Man liest mit Hilfe des unteren Randes des Flüssigkeitsmeniskus ab.

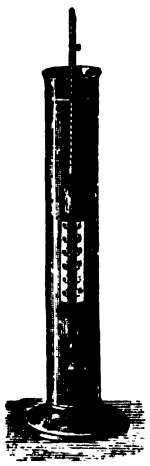


Fig. 25.
Aräometer.

Microscopische Untersuchung eines etwaigen Sedimentes.

1. Chlor-Ionen.

Nachweis: Der filtrirte Harn wird mit Salpetersäure stark angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich.

Bestimmung nach Volhard-Salkowski.

A. Erforderliche Lösungen:

Lösung von Silbernitrat: 29,075 g Argentum nitricum werden abgewogen, in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. 10 ccm fällen das Chlor aus 0,1 g Chlornatrium.

Lösung von Eisenammoniakalaun, chlorfrei, kalt gesättigt.

Lösung von Rhodanammonium: Man löst 6 g käufliches Rhodanammonium in 1000 ccm Wasser auf. Zur Titerstellung dieser Lösung füllt man dieselbe in eine Bürette, misst 10 ccm der obigen Silberlösung ab, verdünnt in einem etwa 200 ccm fassenden Kölbchen auf etwa 100 ccm, setzt 4 ccm reine conc. Salpetersäure und 5 ccm der Eisenlösung hinzu und titrirt bis zur bleibenden schwach röthlichen Färbung. Man macht 2—3 solche Bestimmungen und nimmt das Mittel aus diesen. Man erfährt so, wieviel Cubikcentimeter der Rhodanlösung erforderlich sind, um das Silber aus 10 ccm der Silberlösung zu fällen.

B. Princip.

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$$
$$Ag^{\cdot} + SCN' = AgSCN$$
$$Fe''' + 3\,SCN' = Fe(SCN)_3$$

C. Ausführung der Bestimmung.[1])

Man misst mit der Pipette 5 ccm Harn ab und lässt dieselben in ein Messkölbchen von 100 ccm Inhalt ablaufen, alsdann verdünnt man mit etwa 50 ccm Wasser und fügt 4 ccm reine Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht hinzu. In das Kölbchen bringt man 10 ccm der Silberlösung, eine Menge, welche mehr als ausreicht, um sämmtliche Chloride zu fällen. Die Menge der überschüssig zugesetzten Silberlösung wird nunmehr bestimmt. Nachdem man das Kölbchen mit dem Glasstöpsel geschlossen und durch mehrmaliges kräftiges Schütteln den Niederschlag zum guten Absetzen gebracht hat, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke, schüttelt um und filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Faltenfilter in einen trocknen Messcylinder oder besser in ein trocknes Kölbchen, das am Halse eine Marke für 80 ccm hat. Sobald 80 ccm abfiltrirt sind, giesst man das Filtrat in ein etwa 250 ccm fassendes Kölbchen, spült mit destillirtem Wasser nach und setzt 5 ccm der Eisenlösung hinzu, dann lässt man Rhodanammoniumlösung aus der Bürette einfliessen, bis die Flüssigkeit eine deutlich gelbrothe, bleibende Färbung annimmt.

Aus der Beziehung zwischen Rhodanammoniumlösung und Silbernitrat ergiebt sich direct die in 80 ccm des Filtrates überschüssig enthaltene Silbernitratmenge, daraus die in 100 ccm enthaltene. Diese wird von den zugesetzten 10 ccm Silbernitrat subtrahirt, der Rest entspricht den in 5 ccm Harn enthaltenen Chloriden.

2. Der Schwefel des Harns.

A. Oxydirter Schwefel.

Nachweis der freien und gepaarten Schwefelsäure nach E. Baumann.[2])

50 ccm Harn werden mit Essigsäure versetzt, im kochenden Wasserbade erhitzt und mit vorher erhitzter Chlorbaryumlösung gefällt.

Der Niederschlag enthält die freie Schwefelsäure. Sobald er sich abgesetzt hat, wird die über ihm befindliche Flüssigkeit durch ein kleines Filter in ein Becherglas abgegossen. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Wasser ausgewaschen, dann zur Entfernung von etwa mitausgefallenem phosphorsaurem Baryt mit Salzsäure extrahirt.

Das Chlorbaryum enthaltende Filtrat wird mit Salzsäure erhitzt. Aus der sich dunkel färbenden Flüssigkeit scheidet sich am Boden des

---

[1]) E. Salkowski: Ueber die Bestimmung der Chloride im Harn. Z. f. physiol. Chem. 5. 285.

[2]) E. Baumann: Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn. Z. f. physiol. Chem. 1. 70.

Glases ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryum aus, welcher die vorher gebundene, durch das Kochen mit Salzsäure abgespaltene Schwefelsäure enthält.

Bestimmung der Gesammtschwefelsäure und der gepaarten Schwefelsäure nach E. Salkowski.[1])

Bestimmung der Gesammtschwefelsäure: 50 ccm des klar filtrirten Harns werden mit 5 ccm conc. Salzsäure in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, mit einer hinreichenden Menge vorher erhitzter Chlorbaryumlösung versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der schwefelsaure Baryt abgesetzt hat und die Flüssigkeit klar erscheint. Der Niederschlag wird vor der Saugpumpe (s. Fig. S. 30) auf einem mit Asbest beschickten Goochtiegel aus Porzellan gesammelt, der zuvor getrocknet und gewogen worden war. Er wird mit heissem Wasser gewaschen. Das Wasser wird durch Alkohol und Aether verdrängt, der Tiegel erst sehr vorsichtig über kleiner, dann über stärkerer Flamme erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wiegt. Aus der Menge des Baryumsulfats berechnet man die Menge der Schwefelsäure.

Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure: 100 ccm Harn und 100 ccm alkalischer Chlorbaryumlösung (Gemisch von 2 Vol. gesättigter Aetzbarytlösung und 1 Vol. kalt gesättigter Lösung von Chlorbaryum) werden in einem trockenen Becherglase gemischt, gut durchgerührt und nach einigen Minuten durch ein trockenes Filter in einen trockenen Cylinder filtrirt. Von dem völlig klaren Filtrat misst man 100 ccm entsprechend 50 ccm Harn ab, säuert stark mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden und erwärmt, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat. Er wird auf dem Goochtiegel gesammelt und gewogen.

B. Nicht oxydirter Schwefel.

Bestimmung des Gesammtschwefels.

25 ccm Harn werden mit 3 g Soda und 5 g Salpeter in einer Platinschale, am besten mit einer Spiritusflamme, verascht. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und durch einen Trichter in einen Kolben übergefüllt. Durch den Trichter giesst man Salzsäure, bis die Soda völlig zerlegt ist. Man kocht bei aufgesetztem Trichter mit einem Ueberschuss von Salzsäure eine Zeit lang auf dem Sandbade, giesst die Flüssigkeit in eine Porcellanschale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit conc. Salzsäure, dampft zur Trockne und wiederholt dies noch einmal. Die Salzmasse wird in Wasser gelöst, filtrirt, bis nahe zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird wie oben gewogen. Die Differenz zwischen dem Gesammtschwefel und dem

[1]) Salkowski-Leube. Lehre vom Harn. Berlin 1882. S. 175. Virch. Arch. 79. 551.

in der Gesammtschwefelsäure enthaltenen ergiebt die Menge des nicht oxydirten Schwefels.

Bildung von Schwefelwasserstoff durch Reduction.

In einem Kölbchen wird vorher mit Salzsäure abgespültes Zink mit verdünnter Salzsäure übergossen. Dann befestigt man mit einem nicht völlig schliessenden Korken im Halse des Kölbchens einen Streifen Bleipapier. Hat sich im Verlauf etwa einer halben Stunde das Bleipapier nicht gefärbt, ist also das Zink rein und nicht schwefelhaltig, so giesst man die Salzsäure ab und ersetzt sie durch Harn, welchem man etwas conc. Salzsäure zugefügt hat. In den Hals des Kölbchens klemmt man wieder ein Bleipapier. Dieses färbt sich jetzt bald braun bis schwarz, durch Schwefelwasserstoff, welcher sich durch den nascirenden Wasserstoff aus gewissen S-haltigen organischen Verbindungen, z. B. Rhodankalium gebildet hat.

Den Nachweis des Schwefelwasserstoffs[1]) in dem durch gewisse Bakterien zersetzten Harn führt man zweckmässig in folgender Weise: Man giesst den Harn in ein Kölbchen, welches mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes verschlossen ist. Durch die eine Bohrung reicht ein gebogenes Glasrohr bis in die Flüssigkeit hinein, in der anderen steckt oberhalb der Flüssigkeit ein rechtwinklig gebogenes, nach aussen hin in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr. Das erstere verbindet man mit einer Kalilauge enthaltenden Vorlage (zur Absorption von etwa im Zimmer enthaltenem Schwefelwasserstoff) und treibt durch die Vorlage und den Kolben einen Luftstrom mit der Wasserstrahlpumpe oder einem Cautchoucballon oder einfach, indem man durch einen hinreichend langen Gummischlauch in den Apparat hineinbläst. Die aus dem Apparat austretende Luft prüft man auf Schwefelwasserstoff mittelst eines Bleipapiers, welches man vor die Spitze des Röhrchens hält.

3. Phosphorsäure-Ionen.

Nachweis.

a) Mit Ammoniak: Niederschlag von Calcium und Magnesiumphosphat, löslich in Essigsäure.
b) Mit Eisenchlorid: Eisenphosphat, unlöslich in Essigsäure.
c) Mit Uranylnitrat oder -acetat: Niederschlag von Uranylphosphat, unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

Bestimmung.[2])

A. Erforderliche Lösungen.

$^1/_{10}$ Normal-Lösung von Natriumamoniumphosphat $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$. Man löst 20,85 g des Salzes in Wasser und füllt auf 1 Liter auf.

50 ccm der Lösung enthalten 0,1 g P_2O_5.

Lösung von Ferrocyankalium. Es werden 25 g in 250 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt und darf nur schwach gelb sein.

Lösung von Uranylacetat. Man löst 30 g krystallisirtes Uranylacetat unter Zusatz von etwa 5 ccm Essigsäure in heissem Wasser auf und verdünnt auf 1 Liter.

---

[1]) Fr. Müller: Ueber Schwefelwasserstoff im Harn. Berl. klin. Woch. 1887. No. 23 u. 24.

[2]) Fr. Mohrs Lehrb. d. chem.-analyt. Titrirmethode. Braunschweig 1896. S. 510.

B. Titrestellung der Uranlösung.

Princip: $UO_2'' + HPO_4'' = UO_2HPO_4$

$2\,UO_2'' + FeCy_6'''' = (UO_2)_2FeCy_6$

Man füllt die Uranlösung in eine Bürette. Dann misst man 50 ccm der Phosphorsäurelösung in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, erhitzt bis nahe zum Sieden und lässt aus der Bürette so lange Uranlösung einfliessen, als man noch eine Vermehrung des Niederschlages beobachten kann. Man erhitzt wieder und prüft auf Endreaction, indem man mit einem Glasstab einen Tropfen der Flüssigkeit auf eine weisse Porzellanplatte legt und aus einem Tropfgläschen einen Tropfen der Ferrocyankaliumlösung hinzufügt. Tritt keine Braunfärbung ein, so setzt man jetzt der Flüssigkeit immer einen Cubikcentimeter der Uranlösung mehr hinzu, bis Braunfärbung erfolgt. Nunmehr wiederholt man die Titrirung, indem man zu 50 ccm der Phosphorsäurelösung 0,5 ccm Uranlösung weniger, als vorher verbraucht wurden, zusetzt und zum Sieden erhitzt. Dann prüft man auf Endreaction und fügt weiter zehntelcubikcentimeterweise Uranlösung zu. Es tritt schwache, aber deutliche Braunfärbung ein, welche auch beim Erhitzen der Flüssigkeit bleibt. Ist letzteres nicht der Fall, so wird weiter 0,1 ccm Uranlösung hinzugefügt.

Auf Grund dieser Titrirung berechnet man den Wirkungswerth der Uranlösung.

C. Die Ausführung der Titrirung im Harn findet in derselben Weise wie die Titerstellung statt, nur dass man anstatt 50 ccm der Phosphorsäurelösung 50 ccm Harn benutzt.

4. Ammonium-Ionen.

Nachweis.

In ein Erlenmeyer'sches Kölbchen füllt man, ohne die Wand zu benetzen, 25 ccm Harn, fügt 25 ccm Kalkmilch hinzu und verschliesst mit einem Kork, welchen man dazu benutzt, einen Streifen rothen Lakmuspapieres in den Hals des Kölbchens zu klemmen.

Ausführung mit frischem und zersetztem Harn.

Bestimmung nach Neubauer-Schlösing.[1])

A. Erforderliche Lösungen.

Normalschwefelsäure, d. h. eine Lösung, welche im Liter etwa 49 g H_2SO_4 enthält.

Man wiegt in einem Becherglase etwa 50 g reine conc. Schwefelsäure ab, giesst dieselbe in ein Becherglas mit destillirtem Wasser und verdünnt auf 1 Liter.

Zur Titrestellung wiegt man ein Wiegegläschen mit reinstem krystallisirtem Borax genau ab, schüttet aus diesem in ein kleines auf der Handwage tarirtes Becherglas

[1]) Neubauer-Vogel. Analyse des Harns 1881. S. 33. Methode von Schmiedeberg: Arch. f. exp. Path. 7. 166.

2—3 g Borax ab und wiegt das Wiegegläschen. Der Unterschied beider Wägungen ergiebt genau die Menge des Borax im Becherglas. Den Borax im Becherglas löst man unter Erwärmen auf und titrirt ihn mit der Schwefelsäure unter Anwendung von Lakmoidlösung. Da 190,87 g Borax durch 49 g Schwefelsäure neutralisirt werden, läfst sich aus der Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäurelösung, die zur Neutralisation der abgewogenen Menge Borax verbraucht wird, ihr Gehalt an H_2SO_4 berechnet.

In entsprechender Weise erhält man $^1/_4$ und $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

ca. $^1/_4$ Normalnatronlauge. Man verdünnt eine reine Natronlauge von annähernd bekanntem Gehalt so, dass sie etwa 10 g NaOH im Liter enthält und titrit mit dieser unter Anwendung von Lakmoid eine mit der Bürette abgemessene Menge der wie oben titrirten Schwefelsäure.

B. Princip.

$$NH_4' + OH' = NH_3 + H_2O$$
$$OH' + H' = H_2O$$

C. Ausführung der Bestimmung.

Fig. 26.
Glocke mit Schälchen zur Ammoniakbestimmung nach Neubauer-Schlösing.

Auf eine mattgeschliffene Glasplatte setzt man eine Krystallisationsschale von 10—15 cm Durchmesser, auf diese legt man ein aus einem Glasstabe gebogenes Dreieck und stellt auf dasselbe eine zweite, kleinere Schale, welche 20 ccm $^1/_4$ Normalschwefelsäure enthält. Man bringt nun mit der Pipette in die untere, grössere Schale 20 ccm filtrirten Harn, fügt aus einem kleinen Messcylinder 20 ccm Kalkmilch hinzu und bedeckt schnell mit einer Glasglocke, deren Rand mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Wachs und Vaseline gut eingeschmiert war. Nach 48 Stunden wird die Glocke geöffnet, an ihrer Wand niedergeschlagener Wasserdampf wird mit destillirtem Wasser in das kleinere Schälchen gespült. Dann wird die in letzterem enthaltene Schwefelsäure mit einigen Tropfen Lakmoidlösung versetzt und mit Viertelnormalnatronlauge titrirt.

5. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl.[1])

Princip: Der Stickstoff der allermeisten organischen Stoffe wird durch Kochen mit conc. Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt. Das Ammoniak wird durch Natronlauge ausgetrieben, in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure aufgefangen und die nicht neutralisirte Schwefelsäure mit Natronlauge zurücktitrirt.

---

[1]) Für die Bestimmung des N in festen Substanzen wiegt man 0,2—0,3 g ab und schliesst mit 20 ccm eines Gemisches gleicher Theile conc. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure etc. auf.

Ausführung der Bestimmung: 5 ccm Harn (conc. Harne müssen entsprechend verdünnt werden) werden in einem „Kjeldahl-Kolben“ mit 10 ccm conc. Schwefelsäure und ungefähr 0,3 g wasserfreiem Kupfersulfat und 3 g Kaliumsulfat auf einem Sandbade anfangs bei kleiner, später bei grösserer Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr dunkel, sondern nur durch das Kupfer grünlich gefärbt ist. Man lässt abkühlen und spritzt, indem man den Strahl der Wasserleitung über das Kölbchen fliessen lässt, in kleinen Mengen etwa 50 ccm destillirtes Wasser aus der Spritzflasche unter Umschwenken in das Kölbchen.

Diese Lösung füllt man durch einen Trichter in den Destillationskolben *A* (Fig. 27), spült das Kjeldahlkölbchen sorgfältigst mit destillirtem Wasser aus und verdünnt die Flüssigkeit im Destillationskolben stark mit Wasser.

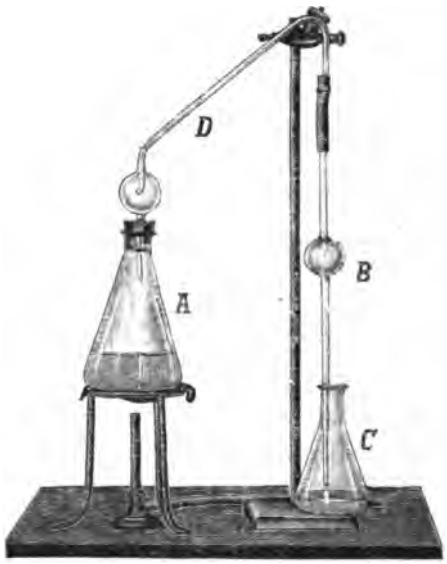


Fig. 27.
Kjeldahl-Apparat.

Man bringt in die Vorlage *C* 25 ccm der $^1/_4$ Normalschwefelsäure. Nunmehr fügt man zur Flüssigkeit im Destillationskolben einen kleinen Löffel voll Talcum, giesst durch den Trichter 40 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht, befestigt den Kolben schnell am Gummistöpsel von *D*, schüttelt vorsichtig um und erhitzt zuerst mit kleinerer, dann mit grosser Flamme. Wenn alles Ammoniak ausgetrieben ist, dreht man die Flamme aus, lüftet den Stöpsel, lässt abkühlen, nimmt das Rohr *B* vom Gummischlauch ab und spült es mit destillirtem Wasser von innen und aussen in die Vorlage ab. Zum Schluss titrirt man mit ca. $^1/_4$ Normalnatronlauge unter Anwendung von Lakmoid. Die Differenz zwischen den in die Vorlage eingefüllten 25 ccm Schwefelsäure und den nach Massgabe der Titrirung noch vorhandenen ergiebt die Menge der durch Ammoniak neutralisirten Schwefelsäure und damit auch die Menge des Stickstoffs in der angewendeten Substanzmenge.

Durch einen blinden Versuch wird die Reinheit der Schwefelsäure etc. controllirt.

6. Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

a) Synthetische Darstellung.[1]) 80 g entwässertes Blutlaugensalz werden im eisernen Tiegel mit 30 g kohlensaurem Kalium erhitzt, bis die

[1]) Williams: Z. f. Chemie 1868. 352.

Masse ruhig fliesst und eine mit einem Glasstab herausgenommene Probe zu einer milchweissen Masse erstarrt. Jetzt wird die Flamme unter dem Tiegel kleiner geschraubt und dem entstandenen Cyankalium in kleinen Portionen sehr allmählich unter Umrühren 150 g bei ca. 130° C. getrockneter Mennige hinzugefügt; man erhitzt wieder zum Schmelzen und giesst die Masse auf eine Eisenplatte aus. Nach dem Erkalten wird das rohe cyansaure Kalium in der Reibschale zerkleinert und mit einer Lösung von 80 g schwefelsaurem Ammoniak in 4–500 ccm Wasser extrahirt. Es wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft. Die trockne Salzmasse wird wiederholt mit Mengen von etwa 100—200 ccm siedenden Alcohols extrahirt. Der Alcohol wird verdunstet, der auskrystallisirende Rückstand abgepresst und zur Entfernung geringer Mengen von etwa entstandenem Berlinerblau aus Wasser umkrystallisirt.

b) Darstellung aus dem Harn eines mit Fleisch gefütterten Hundes. Der Harn wird auf dem Wasserbad eingedampft, er erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Etwa 30 g werden in einem Becherglase auf dem kochenden Wasserbade mit dem mehrfachen Volumen Alcohol extrahirt. Man filtrirt durch ein mit Alcohol benetztes Filter und dampft den Alcohol in einer tiefen Porzellanschale auf dem Wasserbade ab. Der nach dem Erkalten krystallinisch ausgeschiedene Rückstand wird noch einmal in starkem, siedendem Alcohol gelöst, die Lösung filtrirt, der Alcohol verdunstet, der Rückstand wieder abgepresst, in wenig Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt, filtrirt und bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt.

c) Darstellung aus Harn vom Menschen. 500 ccm Harn werden bis zum dünnen Syrup eingeengt und, auf Eis gekühlt, mit reiner conc. Salpetersäure versetzt. Der sich alsbald ausscheidende Krystallbrei von Salpetersäure-Harnstoff wird auf dem Filter abgesaugt, die Mutterlauge durch Nachwaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers entfernt. Die Krystallmasse wird mit Wasser in einer Porzellanschale angerührt und mit kohlensaurem Baryt versetzt. Die Flüssigkeit schäumt durch das Entweichen der Kohlensäure. Wenn die Reaction durch überschüssigen kohlensauren Baryt neutral bez. alkalisch geworden ist, wird, ohne zu filtriren, auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wird mit siedendem Alcohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand noch einmal mit siedendem Alcohol aufgenommen, filtrirt, wieder verdunstet und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Eigenschaften des Harnstoffs.

1. Der Harnstoff ist löslich in Wasser und Alcohol, unlöslich in Aether.
2. Die concentrirte Lösung giebt einen Niederschlag mit conc. Salpetersäure, Oxalsäure, Mercurinitrat.
3. Charakteristische Krystallformen des Salpetersäure- und Oxalsäure-Harnstoffs: Man bringt auf den Objectträger einen Tropfen der conc. Harnstoff-

lösung, legt einen dünnen Faden in denselben, bedeckt mit einem Deckgläschen und lässt von der Seite am Faden einen Tropfen conc. Salpetersäure bez. Oxalsäure zufliessen.

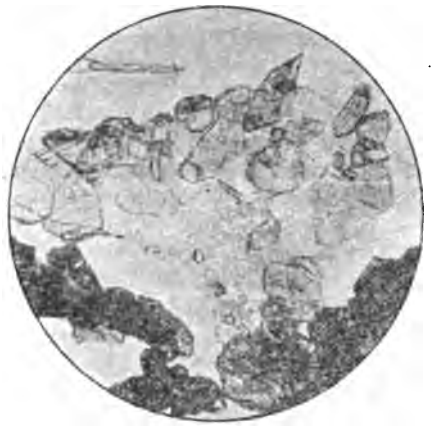


Fig. 28. Salpetersäure-Harnstoff.

Fig. 29. Oxalsäure-Harnstoff.

4. Biuretreaction: Eine etwa erbsengrosse Menge des Harnstoffs wird in einem trockenen Reagensglase über kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Der Harnstoff schmilzt; beim weiteren Erhitzen entweicht Ammoniak (Nachweis), dann wird die Masse weiss und fest (Cyanursäure, Biuret u. a.). Man lässt abkühlen, fügt Natronlauge hinzu und tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung: die Flüssigkeit färbt sich rosaroth.
5. Eine wässrige Harnstofflösung entwickelt mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure oder Natronlauge und Brom Stickstoffgas.

7. Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$

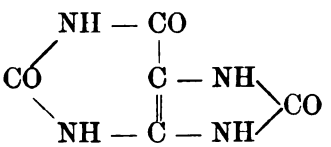


Fig. 30. Harnsäure.

Microscopische Untersuchung:
a) von harnsäurehaltigen Sedimenten,
b) von Vogelharn nach Zusatz von Essigsäure.

Darstellung. 500 ccm filtriter Menschenharn werden in einem Becherglase mit 25 ccm conc. Salzsäure versetzt und an einen kühlen Ort gestellt. Nach 48 Stunden hat sich an der Oberfläche der Flüssigkeit, auf den Wänden und am Boden des Becherglases die Harnsäure in kleinen braungefärbten Krystallen ausgeschieden. (Fig. 30). Der Harn wird abgegossen und die Harnsäure unter Waschen mit Wasser auf einem kleinen Filter gesammelt.

Eigenschaften.

Krystallform.

Sehr schwer löslich in Wasser, auch beim Kochen, leichter in Alkalien und kohlensauren Alkalien, besonders beim Erwärmen, sowie Piperazin. Aus dieser Lösung scheidet sich die Harnsäure durch Säuren, zum Theil schon durch CO_2 mikrokrystallinisch aus.

Ein Tropfen der Lösung in kohlensaurem Natrium erzeugt auf einem mit Silbernitrat getränkten Papierstreifen einen braunen bis schwarzen Fleck. Das Silber wird also reducirt. Diese Reduction tritt nicht ein, wenn man die Lösung der Harnsäure zuvor mit Magnesiamischung versetzt. Ammoniakalische Silberlösung fällt dann die Harnsäure gelatinös als harnsaures Silber-Magnesium (s. u.).

Die Lösung in Natronlauge scheidet beim Erwärmen mit wenig Fehling'scher oder ammoniakalischer Kupferlösung weisses harnsaures Kupferoxydul aus, bei einem Ueberschuss der Kupferlösung bildet sich rothes Kupferoxydul.

Murexidprobe: Eine kleine Menge der Krystalle wird in conc. Salpetersäure gelöst und die Lösung in einem Schälchen unter Vermeidung zu starker Erhitzung völlig zur Trockne verdampft. Dieses Schälchen deckt man über ein zweites, in welchem sich ein Tropfen Ammoniak befindet. Der Abdampfrückstand färbt sich purpurroth. Benetzt man ihn mit einem Tropfen Natronlauge, so wird er blauviolett. Die Färbung verschwindet beim Erwärmen.

Bestimmung der Harnsäure nach Hopkins-Werner.[1])

150 ccm des nicht zu stark sauren Harns werden in einem Becherglase auf 40—50° erwärmt und mit 30 g Chlorammonium versetzt. Die Harnsäure scheidet sich als Ammonsalz ab. Nach ½—1 Stunde giesst man die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit in ein anderes Becherglas ab und bringt zuerst den Niederschlag auf das Filter. Dann filtrirt man die abgegossene Flüssigkeit und bringt mit Hilfe des Filtrats das harnsaure Ammoniak aus den beiden Bechergläsern vollständig auf das Filter. Man wäscht dasselbe mit 10 %iger Ammoniumsulfatlösung chlorfrei und löst es auf dem Filter in 1—2 %iger heisser Natronlauge. Das Filter wird mit heissem Wasser nachgewaschen; Filtrat und Waschwässer werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Die alkalische Harnsäurelösung wird in einen Kjeldahl-Kolben gespült, mit 15 ccm conc. Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat zerstört und das gebildete Ammoniak in bekannter Weise bestimmt (s. S. 84).

Bestimmung der Harnsäure nach Salkowski-Ludwig.[2])

A. Erforderliche Lösungen.

Ammoniakalische Silberlösung: 26 g Silbernitrat werden in einen Literkolben gebracht, in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, und mit destillirtem Wasser bis zum Liter aufgefüllt.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 29. S. 70. 1900.

[2]) Salkowski-Leube: Lehre vom Harn. 1882. S. 96. E. Ludwig: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure. Wien. med. Jahrb. 1884. 597.

Magnesiamischung: 100 g kryst. Chlormagnesium löst man im Literkolben in der genügenden Wassermenge auf, setzt zu dieser Lösung Ammoniak in grossem Ueberschusse, so dass dieselbe stark darnach riecht und löst dann in der Flüssigkeit so viel Chlorammonium auf, dass der beim Zusatz von Ammoniak entstandene Niederschlag von Magnesiumhydroxyd sich auflöst. Die so erhaltene ziemlich klare Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser bis zur Litermarke verdünnt und in einer gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt.

Lösung von Kalium- oder Natriumhydrosulfid. 15 g Kalium- oder 10 g Natriumhydroxyd werden im Literkolben mit Wasser bis zur Litermarke übergossen. Nach erfolgter Lösung des Alkalis wird gut umgeschüttelt und $^1/_2$ Liter im Messkolben abgemessen. Man sättigt denselben vollkommen mit Schwefelwasserstoff und fügt ihn wieder dem anderen halben Liter zu. Man schüttelt gut um und bewahrt die Lösung in 100 ccm haltenden Flaschen auf, welche man bis zum Halse füllt und mit Kautschukstopfen fest verschliesst.

B. Ausführung der Bestimmung.

100 bis 200 ccm Harn bringt man in ein Becherglas. In einem zweiten Becherglase mischt man 10 ccm der ammoniakalischen Silberlösung mit 10 ccm der Magnesiamischung und setzt so lange Ammoniak hinzu, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag von Silberchlorid gelöst hat, ein flockiger Niederschlag von Magnesiumhydroxyd bleibt unberücksichtigt. Dieses Reagens giesst man nun unter fortwährendem Umrühren in die gemessene Harnportion und lässt dann die Flüssigkeit behufs Absonderung des Niederschlages eine halbe bis eine Stunde ruhig stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt und zwei- bis dreimal mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugefügt sind, gewaschen.

Der Niederschlag wird mit einem Glasstabe vorsichtig und möglichst vollständig vom Filter genommen und in das frühere Becherglas zurückgegeben. Die am Filter haftenden Reste werden mit der Spritzflasche ohne Verletzung des Filters in das Becherglas hineingespritzt. Durch anhaltendes Umrühren mit einem Glasstabe wird dann der Niederschlag im Wasser möglichst fein vertheilt.

Zur Zerlegung des Silberniederschlages werden 10 ccm der Natriumhydrosulfidlösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, bis nahe zum Kochen erhitzt und auf jenes Filter getropft, auf welchem sich vorher der Silberniederschlag befunden hat. Das Filtrat fliesst zu dem im Becherglase befindlichen Niederschlag. Nachdem die Sulfidlösung vollkommen abgetropft ist, wird das Filter noch zweimal mit heissem Wasser nachgewaschen und hierauf das Becherglas mit dem Niederschlag und die Kaliumhydrosulfidlösung auf dem Wasserbade oder über freiem Feuer bis zum beginnenden Kochen erhitzt. Unter öfterem Umrühren lässt man sodann erkalten, filtrirt in eine genügend geräumige Porzellan- oder Glasschale, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser gut aus, setzt zu dem Filtrat und dem Waschwasser tropfenweise Salzsäure, bis die Flüssigkeit blaues Lakmoidpapier röthet, und dampft dieselbe auf dem Wasserbade auf 10—15 ccm ein. Nach einer Stunde bringt man die ausgeschiedene Harn-

säure auf einen gewogenen mit Asbest beschickten Goochtiegel, zunächst nur mit Hülfe des ablaufenden Filtrates, dann wäscht man mit wenig kaltem Wasser nach, saugt ab und trocknet bei 100° C. Das abgekühlte Filter übergiesst man alsdann dreimal mit Schwefelkohlenstoff, verdrängt diesen durch Aether, trocknet eine Stunde bei 110° C. und wiegt.

Anm. 1. Sollte das abgelaufene Filtrat nach Zerlegung des Harnsäure-Silberniederschlages trübe sein, so dampft man es nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit 20 ccm heissem Wasser, setzt tropfenweise reine Kali- oder Natronlauge hinzu, bis die Harnsäure gelöst ist, filtrirt hiernach vom ungelöst gebliebenen Schwefelsilber ab, säuert wieder mit Salzsäure an und verfährt wie oben.

2. Aus eiweisshaltigem Harn wird das Eiweiss abgeschieden, indem man zu 100 ccm Harn 10—15 ccm gesättigte Chlornatriumlösung hinzufügt, mit Essigsäure deutlich ansäuert, über freiem Feuer zum Sieden erhitzt und filtrirt.

Untersuchung von Harnsteinen.

Die Harnsteine können bestehen aus: Harnsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Calcium, Magnesium, Ammonium, selten Cystin, noch seltener Xanthin.

1. Eine kleine Probe des Steines wird auf einem Platinblech erhitzt. Der Stein ist mehr oder weniger vollkommen verbrennbar. Prüfung des Geruchs der Dämpfe.

2. Ein Theil des Steins wird pulverisirt und mit verdünnter Salzsäure übergossen: Gasentwicklung deutet auf Kohlensäure

a) der Stein löst sich ganz: Abwesenheit von Harnsäure,

b) ein Theil bleibt ungelöst: geringe Menge schleimiger Massen und Harnsäure.

3. Zum Nachweis der Harnsäure wird der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Eine kleine Probe wird auf dem Platinblech erhitzt (Geruch nach Blausäure), mit einer anderen die Murexidprobe angestellt.

4. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss versetzt. Entsteht ein Niederschlag, so wird

a) eine kleine Probe von ihm in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure geprüft.

b) der Rest mit Essigsäure behandelt:

α) ein weisser pulveriger Rückstand wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, auf dem Platinblech gelinde geglüht und mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet. Aufbrausen von Kohlensäure beweist Oxalsauren Kalk.

β) weisse gallertige Flocken bestehen aus phosphorsaurem Eisen. Man filtrirt, wäscht mit Wasser, löst in einigen Tropfen Salzsäure und erhält mit Ferrocyankalium Blaufärbung bez. Niederschlag von Berliner Blau.

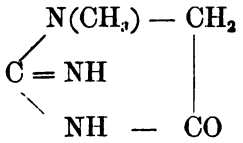
γ) die essigsaure Lösung prüft man mit oxalsaurem Ammoniak auf Calcium, das Filtrat des oxalsauren Calcium enthält Magnesium.

5. Zur Prüfung auf Ammoniak übergiesst man eine Probe des gepulverten Steines in einem kleinen Bechergläschen mit wenig Natronlauge. Bläuung eines angefeuchteten Streifen von rothem Lakmuspapier etc.

6. Cystin: alkalische Bleilösung wird durch Kochen geschwärzt, es ist in Ammoniak löslich und scheidet sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung in sechseckigen Tafeln aus.

7. Xanthin vgl. S. 76.

8. Kreatinin



1. Th. Weyl's Reaction: Man setzt zu einer Probe des Harns im Reagensglase einige Tropfen einer conc. wässrigen Lösung von Nitroprussidnatrium. Bei tropfenweisem Zusatz von Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit burgunderroth. Die Färbung verschwindet beim Uebersättigen mit Essigsäure. (Unterschied von Aceton und Acetessigsäure.)

2. Darstellung:[1]) Mindestens 500 ccm Menschenharn werden mit Kalkmilch bis zur beginnenden Braunfärbung von Curcumapapier und mit Chlorcalciumlösung, solange als noch ein Niederschlag entsteht, versetzt. Man filtrirt nach einiger Zeit und versetzt das Filtrat tropfenweise mit verdünnter Salzsäure, bis blaues Lakmoidpapier geröthet wird. Dann dampft man auf 40—50 ccm ein und fügt etwas essigsaures Natrium und die etwa fünffache Menge Alcohol hinzu. Man lässt bis zum nächsten Tage stehen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit etwa 2 ccm einer concentrirten Chlorzinklösung. Im Verlauf von 1—2 Tagen scheidet sich Kreatininchlorzink $2\,C_4H_7ON_3.ZnCl_2$ in kleinen braungefärbten harten Kugeln ab, die unter dem Mikroskop Radiärstreifung zeigen.

Das Kreatininchlorzink filtrirt man ab, wäscht es mit Alcohol und kocht es $^1/_4$ Stunde mit Wasser und Bleihydrat. Das Filtrat gibt die Weylsche Reaction, es wird zur Trockne verdampft und mit kaltem Alcohol behandelt. Es löst sich das Kreatinin, ungelöst bleibt Kreatin, das in der alkalischen Lösung beim Kochen aus dem Kreatinin entstanden ist. Man filtrirt, verdunstet den Alcohol und reinigt das Kreatinin durch Umkrystallisiren aus Wasser.

9. β-Oxybuttersäure. Acetessigsäure. Aceton.

β-Oxybuttersäure.[1]) $CH_3.CHOH.CH_2.COOH$.

a) Harn, welcher die Gerhardtsche Eisenchloridreaction (s. u.) gibt, wird vor und nach der Behandlung mit Hefe polarisirt, Linksdrehung deutet auf β-Oxybuttersäure ($[\alpha]D - 20{,}6$ bez. 23,4°).

b) Zum sicheren Nachweis[2]) wird diabetischer Harn (100 ccm) nach dem Vergähren, zum Syrup eingedampft und mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure vorsichtig destillirt, das Destillat wird direct in Proberöhrchen ohne Einschaltung des Kühlers aufgefangen. Bei reichlichem

---

[1]) Neubauer-Vogel, Analyse d. Harns. 1898. S. 396.

[2]) E. Külz, Beiträge zur Kenntniss der activen β-Oxybuttersäure. Z. f. Biologie, Bd. 23. 329. O. Minkowski, Ueber das Vorkommen von Oxybuttersäure im Harn bei Diabetes mellitus. Arch. f. exp. Path., Bd. 18, S. 35. 1884.

Gehalt an Oxybuttersäure scheiden sich aus den ersten Tropfen des übergehenden Destillates beim Abkühlen in einer Kältemischung Krystalle der α-Crotonsäure aus, die nach dem Abpressen auf ihren Schmelzpunkt (72° C.) zu untersuchen sind. Anderen Falls werden 1—2 Liter Harn, ohne vergähren zu lassen, bei stets alkalischer Reaction, welche durch Zusatz von kohlensaurem Natrium erhalten wird, eingedampft. Der Syrup wird mit Alcohol extrahirt, der Alcoholextract nach Verdunsten des Alcohols mit Schwefelsäure eingesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird mit 50 %iger Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Bestimmung der β-Oxybuttersäure. E. Darmstädter, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 37, S. 355. 1903.

Acetessigsäure $CH_3 . CO . CH_2 . COOH$.

a) Gerhardts Reaction: mit Eisenchlorid burgunderrothe Färbung, welche beim Kochen verschwindet.

b) Legals Reaction: bei Zusatz einer Lösung von Nitroprussidnatrium und tropfenweisem Zufügen von Natronlauge burgunderrothe Färbung, welche bei Zusatz von Essigsäure in eine violettrothe Färbung übergeht.

c) Nachweis im Harn: 50 ccm eines Harnes, welcher die Eisenchloridreaction zeigt, werden mit verdünnter Schwefelsäure bis zur starken Rothfärbung von blauem Lakmoidpapier versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Acetessigsäure geht in den Aether; man trennt den ausgeschüttelten Harn im Scheidetrichter von dem Aether und schüttelt letzteren mit verdünnter Eisenchloridlösung. Sie färbt sich violett bis bordeauxroth, die Färbung verschwindet schnell beim Erwärmen.

Aceton $CH_3 . CO . CH_3$.

a) Legals Reaction, aber keine Färbung mit Eisenchlorid.

b) Jodoformreaction: Man fügt zu einer kleinen Probe wenig Natronlauge und dann tropfenweise Jodjodkaliumlösung hinzu; es entsteht sofort (Unterschied von Alcohol) ein gelblicher Niederschlag, welcher den charakteristischen Jodoformgeruch gibt und die Krystalle des Jodoforms (regelmässige Sechsecke) zeigt. Sind letztere nicht gut ausgebildet, so schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus und lässt denselben in einem kleinen Becherglaschen verdunsten.

c) Nachweis im Harn:

1. direct mit Legals Probe,
2. im Destillat durch die Jodoformprobe.

10. Hippursäure[1]) $C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COOH$.

1 Liter Pferdeharn wird auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft; nach dem Abkühlen wird mit conc. Salzsäure übersättigt, so dass sich die Hippursäure beim Umrühren als Krystallbrei ausscheidet. Sie wird bald abfiltrirt oder abgesaugt und gut mit kaltem Wasser nachgewaschen. Hierauf wird die rothbraun gefärbte Hippursäure in siedendem Wasser gelöst und zur Zerstörung des Farbstoffes Chlorgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit gelbbraun erscheint. Sie wird heiss durch ein Faltenfilter filtrirt. Die sich beim Abkühlen nur wenig gefärbt ausscheidende Hippursäure kann durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle noch weiter gereinigt werden.

Die Hippursäure ist schwer löslich in kaltem, viel leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alcohol, wenig in Aether, gar nicht in Petroleumäther (Unterschied von der Benzoesäure). Sie schmilzt bei 186° C.; beim trockenen Erhitzen entwickelt sich Geruch nach Bittermandeln.

Zur Zerlegung in Benzoesäure und Glycocoll wird ein Theil Hippursäure mit 4 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil conc. Säure mit 6 Theilen Wasser) 10 bis 12 Stunden lang am Rückflusskühler, s. Fig. 31, erhitzt, bez. so lange, bis die ölig ausgeschiedene Benzoesäure durch starkes Stossen weiteres Erhitzen unmöglich macht. Die Masse wird vorsichtig in eine Schale ausgegossen.

Fig. 31.

Die Benzoesäure erstarrt krystallinisch, sie wird abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Sie schmilzt bei 121°, sublimirt bei weiterem Erhitzen, destillirt unzersetzt bei 249°. Ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute von Mund und Nase. Sie ist leicht löslich in Alcohol, Aether und Petroleumäther, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Sie ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Das Filtrat der Benzoesäure enthält das Glycocoll. Es wird zur Entfernung der gelöst gebliebenen Benzoesäure mit Aether geschüttelt. Der Aether wird aus der wässrigen Flüssigkeit auf dem geschützten Wasserbade verjagt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird zur Neutralisation anfangs mit festem Barythydrat unter gutem Umrühren, schliesslich mit Barytwasser versetzt. Der schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen. In das Filtrat wird, wenn es durch einen Ueberschuss von Baryt alkalisch reagirt, Kohlensäure einge-

[1]) G. Bunge und O. Schmiedeberg: Methode zum Nachweis der Hippursäure. Arch. f. exp. Path. 6. 234.

leitet; es wird dann zum Sieden erhitzt, der kohlensaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation des Glycocolls eingeengt.

Das Glycocoll schmilzt bei 170° C.; es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alcohol; es schmeckt süss. Es löst Kupferhydroxyd: aus der zum Sieden erhitzten und filtrirten blauen Lösung krystallisirt beim Eindampfen blaues Glycocollkupfer aus.

11. Nachweis der aromatischen Oxysäuren[1]) (Paroxyphenylpropionsäure und Paroxyphenylessigsäure).

50 ccm Harn werden mit verd. Schwefelsäure stark angesäuert und dreimal mit dem mehrfachen Volumen Aether geschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Rückstand, der sich beim Erwärmen mit Millon's Reagens roth färbt.

12. Nachweis der „Phenole".[2]) (Parakresol und Phenol.)

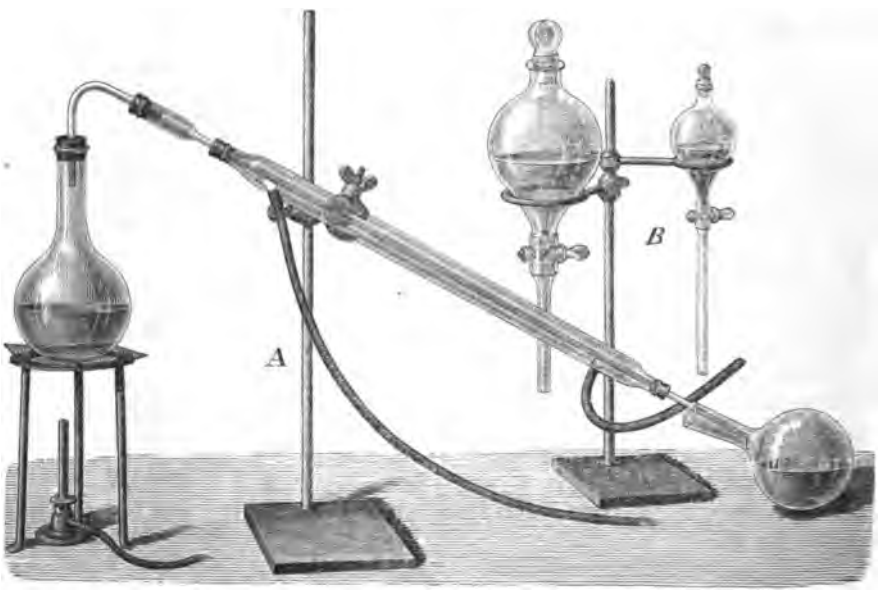


Fig. 32.

A Destillationsapparat: Kochflasche auf Drahtnetz, Liebig'scher Kühler, Vorlage.
B Schüttel-Scheide oder Tropftrichter.

1. Siehe gepaarte Schwefelsäure S. 81.
2. 200 ccm Pferdeharn werden mit 50 ccm Salzsäure destillirt, s. Fig. 32. Die mit den Wasserdämpfen flüchtigen im Destillat enthaltenen Phenole werden nachgewiesen:

[1]) E. Baumann: Weitere Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers. Z. f. physiol. Chem. 4. 311.

([2] Salkowski-Leube: Lehre vom Harn S. 139.

a) durch Rothfärbung von Millon's Reagens;
b) durch Zusatz von Bromwasser bis zur beginnenden Gelbfärbung. Es entsteht ein Niederschlag von Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$;
c) durch verdünntes, frisch gelöstes Eisenchlorid: Violettfärbung;
d) durch Erwärmen mit $^1/_4$ Volumen Ammoniakflüssigkeit und einigen Tropfen entsprechend verdünnter Chlorkalklösung: Blaufärbung.

3. Derselbe Versuch wird mit normalem Menschenharn ausgeführt.

13. Nachweis des Indoxyls.[1])

a) nach Jaffe: Pferdeharn wird in dem Reagensglase mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure und tropfenweise mit verdünnter Chlorkalklösung versetzt. Der Harn färbt sich dunkler. Sobald die Verfärbung am stärksten ist, wird die Flüssigkeit mit Aether oder Chloroform nicht zu heftig durchgeschüttelt. Der gebildete Farbstoff löst sich im Aether bez. Chloroform mit blauer oder blaurother Farbe.

b) nach F. Obermayer[2]): Harn wird mit nicht zu viel Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, welche 2—4 g Eisenchlorid im Liter enthält, versetzt und sofort 1—2 Minuten lang mit Chloroform geschüttelt. Das Chloroform färbt sich blau oder blauroth.

Bestimmung des Indoxyls im Harn: Alex. Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 38, S. 178. 1903.

[1]) M. Jaffe: Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indicans im Harn. Pflüg. Arch. 3. 448. E. Baumann u. L. Brieger: Ueber Indoxylschwefelsäure, das Indican des Harns. Z. f. physiol. Chem. 3. 254.

[2]) Wien. klin. Wochenschr. 1890.

Alphabetisches Sachregister.

(Die Zahlen geben die Seiten an.)

Acetessigsäure 92.
Aceton 92.
Acidität, Bestimmung der, 41.
Adamkiewicz's Reaction 46.
Albumin 45. 66.
Albumosen 49.
Allihn, Wägung d. red. Kupfers nach, 29.
Almén-Nylander's Reagens 23.
Aluminium, Reactionen 6. 11. Trennung 16.
Ammoniak, Reactionen 9 u. 10. Quantitative Bestimmung im Harn 83.
Antimon, Reactionen 5. 11. 12. Trennung 15.
Antimonfleck 5.
Antipepton 54.
Araeometer 79.
Arsen, Reactionen 5. 10. 11. 12. Trennung 15.
Arsenige Säure 5. 20.
Arsensäure 5. 20.
Asbestfilter 29.
Asche, Bestimmung der, 47.
Auflösung 13.
Aufschliessung 13.

Baryum, Reactionen 8. 11. Trennung 17. Bestimmung 81.
Benzoesäure 93.
Benzoyliren 58.
Bilirubin 62.
Biuretreaction 46. 87.
Blausäure 10. 19. 20. 21.
Blei, Reaktionen 3. 11. 12. Trennung 14. 15.
Blut 65.
Blutfarbstoff 67.
Blutkrystalle 68.
Blutserum 65.
Bor 11.
Boraxperle 11.
Borsäure 20. 21.
Böttger'sche Probe 23.
Brom 10.
Bromwasserstoffsäure 20. 21.
Bunsen's Flammenreactionen 11.

Cadaverin 58.
Cadmium, Reactionen 4. 12. Trennung 15.
Calcium, Reactionen 8. 11. Trennung 17.
Carminfibrin 48.
Casein 77.
Chlor 10. 19.
Chloride 20. 21. Bestimmung 80.
Chlorsäure 19. 22.
Cholestearin 63.
Cholin 43.
Cholsäure 61.
Chrom, Reactionen 6. 10. 11. Trennung 16.
Chromsäure 20. 21.
Cobalt, Reactionen 7. 11. 12. Trennung 17.
Congopapier 51.
Cyanwasserstoffsäure 10. 19. 20. 21.
Cystin 90.

Defibriniren 65.
Dextrin 36.
Dextrose 23.
Diamine 58.
Diastase 36. 53.
Disaccharide 34.
Drehung, specifische 25.

Eigelb, Bestandtheile 41.
Eisen, Reactionen 6. 11. 12. Trennung 16. Bestimmung 67.
Eisenchloridcarbol 51.
Eiweisskörper des Blutes 65, des Muskels 68, Reactionen 45, Abscheidung 43, quantitative Bestimmung 46, Fäulniss 55.
Essigsäure 22.

Fäulniss 55.
Fehling'sche Lösung 28.
Fett 34.
Fettferment 53.
Fettsäuren, Trennung der, 41. 42.
Fibrin 48. 65.
Fibrinogen 65.
Flammenfärbung 11. 17. 18.
Fleischmilchsäure 76.
Fluorwasserstoffsäure 20. 21.
Fract. Fällg. d. Eiw. n. Hofmeister 66.

Gährung, Best. d. Traubenz. durch 33.
Gährungskölbchen 24.
Gährungsprobe 24. 27.
Galactose 25.
Galle, krystallisierte 60.
Gallenfarbstoff 62.
Gallensäuren 60.

Gallensteine 61.
Gasbrenner, Flamme des Bunsen'schen 11.
Gerhardt's Eisenchloridreaction 91.
Gerinnung d. Milch 77. 78.
Gerinnungstemperatur 45.
Gesammtschwefel, im Harn 86. 87.
Globulin 45. 65. 73.
Glycerinphosphorsäure 42.
Glycocholsäure 60.
Glycocoll 61. 94.
Glycogen 58. Bestimmung im Muskel 74.
Glycosen 23. 25. 27.
Glycuronsäure 25.
Gmelin's Reaction 62.
Grützner's Versuch 48.
Guanin 76.
Günzburg's Reagens 51.

Haematin 70.
Haematoporphyrin 71. 72.
Haemin, Darstellg. n. Mörner 71.
Haeminkrystalle 71.
Haemochromogen 70.
Haemoglobin 70.
Halbschattenapparat 26.
Harn 83.
Harnsäure 87.
Harnsteine 90.
Harnstoff 85.
Heller's Probe 45.
Heparreaction 10.
Heteroxanthin 76.
Hippursäure 93.
Huppert's Probe 62.
Hydrobilirubin 63.
Hypoxanthin 76.

Indol 56.
Indoxyl 95.
Invertin 34. 35.
Invertzucker 35.

Jaffe's Indigoprobe 95.
Jod 10.
Jodidbeschlag 12.
Jodkaliumjodquecksilber 9. 59.
Jodoformreaction 92.
Jodwasserstoffsäure 20. 21.
Jodzahl 39.

Käse 77.
Kalilauge, $^1/_2$ norm.-alcoh. 39.
Kalium, Reactionen 9. 11. Trennung 18.
Kieselfluorwasserstoffsäure 20.
Kieselsäure 11.
Kieselskelett 11.
Kipp'scher Apparat 29.
Kjeldahlbestimmung 85.
Kohlenoxydhaemoglobin 70.
Kohlensäure 19. 20.
Kohlesodastäbchen, Reactionen am, 12.
Körting's Wasserstrahlpumpe 30.
Kreatin 74.
Kreatinin 74. 91.
Kupfer, Reactionen 4. 11. 12. Trennung 15.

Lab 77.
Lactose 35.
Lakmuspapier 13.
Lasseigne's Probe 43.
Lävulose 34.
Leber 58.
Lecithin 41.
Legal's Reaction 92.
Leucin 54.
Liebig'scher Kühler 72. 94.
Lohnstein, Th., Gährungssaccharometer 33.

Magensaft 48.
Magnesiamischung 44. 89.
Magnesium, Reactionen 8. Trennung 16. 18.
Maltose 35. 37.
Mangan, Reactionen 7. 10. 11. Trennung 16. 17.
Marsh'scher Apparat 5.
Mercur... s. Quecksilber.
Metallbeschlag 12.
Metallkorn 12.
Methaemoglobin 70.
Milch 77.
Milchsäure 51. 75. Gährung 78.
Milchzucker 35. 78.
Millons Reagens 46.
Molisch Udránskys Probe 24.
Molybdänlösung 44.
Monosaccharide 23.
Moores Probe 23.
Murexidprobe 88.
Muskel 73.
Muskeleiweis 73.
Myosin 73.

Natrium, Reactionen 9. 11. Trennung 18.
Natronkalk 43.
Natronlauge normal 84.
Nesslers Reagens 9.
Neukom's Reaction 63.
Neutralisationsniederschlag 49.
Nickel, Reactionen 7. 11. 12. Trennung 17.

Orcinprobe 25.
Oxalate, Trennung 16.
Oxalsäure 20. 21.

β-Oxybuttersäure 91.
Oxydationsflamme 11.
Oxydbeschlag 12.
Oxyhämoglobin 68.
Oxyphenylessigsäure 94.
Oxyphenylpropionsäure 58. 94.
Oxysäuren, aromatische im Harn 94.

Pancreas 53.
Parakresol 94.
Paraoxyphenylpropionsäure 58. 94.
Paraxanthin 76.
Pentamethylendiamin 58.
Pentosane 25.
Pentosen 25.
Pepsin 48.
Pepton 49.
Permanganatlösung 68.
Pettenkofer's Reaction 60.
Phenol 94.
Phenylessigsäure 57.
Phenylhydrazinprobe 23. 26.
Phenylpropionsäure 57.
Phloroglucinprobe von Tollens 25.
Phloroglucin-Vanillin 51.
Phosphor, Nachweis u. Bestimmung 43.
Phosphorsalzperle 11.
Phosphorsäure 10. 16. 20. 21, im Harn, quant. Bestimmung 82.
Phosphorwasserstoff 10.
Platinbestimmung 42.
Polarisation des Zuckers 25.
Polysaccharide 36.
Putrescin 58.

Quecksilber, Reactionen 3. 4. 10. 12. Trennung 14. 15.
Quecksilberfleck 4.

Reductionsflamme 11.
Rhodankalium 6. 37.
Rohrzucker 34.

Saccharification 36.
Salkowski's Reaction 63.
Salpetersäure 19. 22.
Salpetrige Säure 19.
Salzsäure 20, im Harn quantitative Bestimmung 83. 84. ½ normal 39.
Sauerstoff 10.
Säuren des Mageninhalts 50.
Säurezahl der Fette 38.
Schleimsäure 78.
Schmelzpunkt, Bestimmung 24.
Schwarz, App. z. Aetherextr. 75.
Schwefel 43. Bestimmung nach Asbóth-Düring 43, im Harn 80.
Schwefelhaltige organische Verbindungen des Harns 80.
Schwefelsäure 20, im Harn freie und gepaarte 80. 81. Herstellung von Normal- 83.
Schwefelwasserstofi 19. 20, im Harn 82.
Schweflige Säure 10. 19. 20.
Serumalbumin 66.
Serumglobulin 66.
Silber, Reactionen 3. 12. Trennung 14.
Skatol 56.
Skatolcarbonsäure 57.
Spectroscop 69.
Speichel 37.
Stärke 36.
Steapsin 53.
Stickstoff Nachweis 43. Bestimmung nach Kjeldahl 85.
Strontium, Reactionen 8. 11. Trennung 17.
Sublimation 10.
Sulfidbeschlag 12.
Szombathi-Soxhlet's Apparat 62.

Taurin 61.
Teichmann's Haeminkrystalle 71.
Tetramethylendiamin 58.
Tollens Phloroglucinprobe 25.
Traubenzucker 23 ff.
Trommer's Probe 23.
Trypsin 53.
Tyrosin 54.

Unterschweflige Säure 19. 20.
Uranlösung 82.
Urobilin 63.
Urometer 79.

Verseifungszahl d. Fette 38.
Vitellin 41.
Vorprüfung 13.

Waller's Alcohol 38.
Weidel's Reaction 76.
Weinsäure 20. 21.
Weyl's Reaction 91.
Wismuth, Reactionen 4. 12. Trennung 15.

Xanthin 76.
Xanthinprobe 76.
Xanthoproteinsäure 46.

Zink, Reactionen 7. 11. Trennung 17.
Zinn, Reactionen 5. 12. Trennung 15.
Zucker, Reactionen 23, der Leber 59.
Zuckersäure 78.

Medizinischer Verlag von S. KARGER in Berlin NW. 6.

Einführung in die

Farbstoffchemie.

Für Histologen.

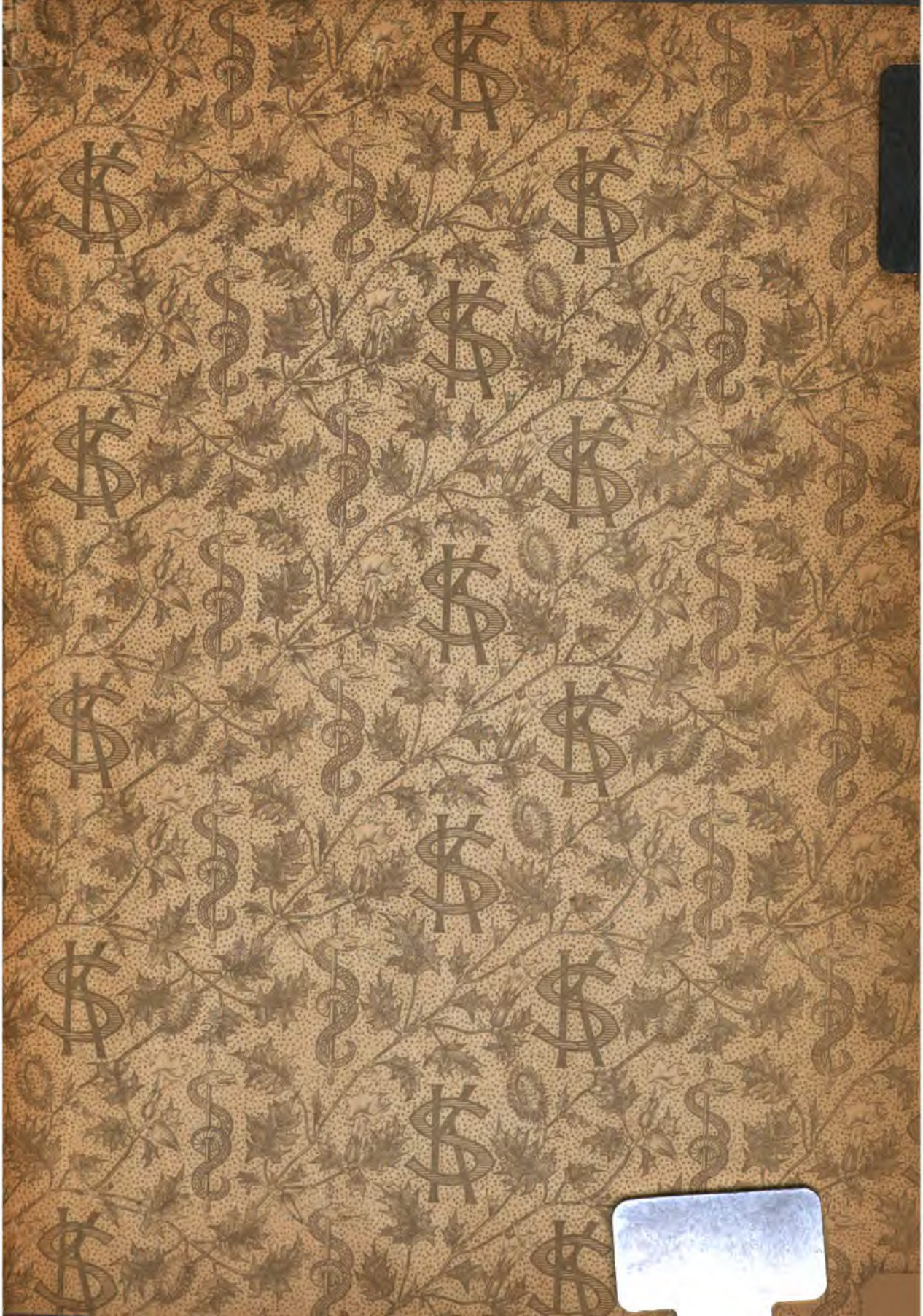
Von

Dr. L. Michaelis,

Assistent am städt. Krankenhaus Gitschinerstrasse in Berlin.

Gr. 8°. Preis M. 4,—.

Wiener klin. Rundschau: Klar und präzis geschrieben, ist man bei diesen nicht unkomplizierten Verhältnissen doch nie im Zweifel über die Meinung des Autors, der dieselbe in überaus leichtfasslicher und übersichtlicher Weise zum Ausdruck bringt. Darum und wegen des reichen, alle Teile der Farbstoffchemie umfassenden Inhaltes kann Ref. dieses Werk jedem Histologen bestens empfehlen.

Münch. med. Wochenschr.: M. gibt in seinem Buch in einer sehr klaren und anregenden Form eine Anleitung zum Verständnis des histologischen Färbeprozesses. — — — Das kleine Buch füllt daher eine fühlbare Lücke aus.

Medizinischer Verlag von S. KARGER in Berlin NW. 6.